Untersuchungen über Käfigeinschlußverbindungen von Übergangsmetall - Quadratäten

Irmgard Alt

Diss
München
1985

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534901_0004

Untersuchungen über Käfigeinschlußverbindungen von Übergangsmetall - Quadratataten

Dissertation

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig - Maximilians - Universität

München

vorgelegt von

Irmgard Alt

München 1984

1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Armin Weiß
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. W. Beck
Tag der mündlichen Prüfung:	8.10.1984

DISSERTATIONS - UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1981 bis Juni 1984 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Armin Weiß

durchgeführt. Ihm möchte ich für die zahlreichen, wertvollen Anregungen, die stete Bereitschaft zur Diskussion und die freundliche Unterstützung aufrichtig danken.

Herrn Prof. Dr. J. Nickl danke ich für die hilfreiche Unterstützung bei den Rasterelektronenmikroskopaufnahmen.

Herrn Prof. Dr. J. Voitländer und Herrn Dr. J. Abart danke ich für die Benutzung der Faraday- Waage.

Herrn Prof. Dr. H.- P. Boehm und seinen Mitarbeitern danke ich für die Benutzung des UV- Spektrometers zur Messung von Festkörpern.

Außerdem möchte ich an Frl. H. Böhme und Frl. R. Viehbeck für die Mithilfe bei den Elementaranalysen, an Frau G. Göring für die Anfertigung der Fotoaufnahmen, an Frau D. Ewald für die massenspektroskopischen Messungen, an Herrn M. Hiereth für die DTA- Messungen und an alle, die im Rahmen eines Forschungspraktikums am experimentellen Teil dieser Arbeit beteiligt waren, meinen Dank aussprechen.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
A.	Inhaltsübersicht	1
B.	Einleitung und Problemstellung	11
C.	Allgemeines zur Chemie der Quadratsäure	17
D.	Darstellungsmöglichkeiten der Käfigeinschlußverbindungen	23
D.I.	Gase als Gastmoleküle	23
D.II.	Flüssigkeiten als Gastmoleküle	24
E.	Käfigeinschlußverbindungen mit gasförmigen Gastmolekülen	26
E.I.	Einführende Betrachtungen	26
E.II.	Käfigeinschlußverbindungen mit Sauerstoff und Kohlenwasserstoffen als Gastmolekülen	27
E.II.1.	Darstellungsbedingungen	27
E.II.2.	Eigenschaften	27
E.II.3.	Elementaranalyse	27
E.II.4.	Röntgenographische Daten	31
E.II.5.	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	33
E.III.	Xenon/Krypton- Gemische als Gastmoleküle	35
E.III.1.	Einführende Betrachtungen	35
E.III.2.	Röntgenographische Daten	35
E.III.3.	Elementaranalyse	36
E.III.4.	Massenspektrum	37
E.III.4.1.	Reproduzierbarkeit	37
E.III.4.1.1.	Fehlerbetrachtung	37
E.III.4.1.2.	Absolutgehalt der Eichmischungen	39
E.III.4.2.	Xenon- und Kryptongehalt in den Proben	41
E.III.5.	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	42
F.	Käfigeinschlußverbindungen mit organischen Substanzen als Gastmolekülen	43
F.I.	Einführende Betrachtungen	43
F.II.	Analytische Daten	45
F.II.1.	Elementaranalyse	45

		Seite
F.II.2.	Röntgenographische Daten	58
G.	Vergleichende Betrachtungen der Clathrate	66
G.I.	Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Gastmolekülvolumen und von den Übergangsmetallionen	66
G.I.1.	Einfluß des Gastmolekülvolumens	66
G.I.2.	Einfluß der Übergangsmetallionen	74
G.II.	Einige Bemerkungen zur Größe der Käfige	78
H.	Thermische Stabilität und thermischer Abbau der Käfigeinschlußverbindungen	84
H.I.	Massenspektrum	84
H.II.	Thermischer Abbau	88
J.	Kettenverbindungen	112
J.I.	Darstellung	113
J.II.	Analytische Daten	115
J.II.1.	Elementaranalyse	115
J.II.2.	Röntgenographische Daten	116
J.II.3.	Abbau der Kettenverbindungen	118
J.II.3.1.	Thermischer Abbau im Trockenschrank	118
J.II.3.2.	Abbau im Exsikkator über Trockenmittel	129
J.III.	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	131
J.IV.	Einige Überlegungen zur Umwandlung der Ketten- in die Käfigverbindung an Hand von Rasterelektronenmikroskop- und Drehkristallaufnahmen	134
K.	Versuche zum Einbau von dreiwertigen Kationen in Clathrate am Beispiel des Eisenquadratats	145
K.I.	Einführende Betrachtungen	145
K.II.	Vergleich $(Fe^{2+}C_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3CN$ - $Fe^{3+}(OH)(C_4O_4)(H_2O)_3$	146
K.II.1.	Darstellung	146
K.II.2.	Elementaranalyse	147
K.II.3.	Röntgenographische Daten	147

		Seite
K.II.4.	Thermischer Abbau	150
K.II.5.	IR-Spektren	150
K.III.	Versuche zur " Mischkristallreihe " $\left[Fe^{2+}_{1-x}Fe^{3+}_{x}(OH)_x(C_4O_4)_1(H_2O)_{2-x}\right]_3 \cdot CH_3CN$	153
K.III.1.	Darstellung	154
K.III.2.	Elementaranalyse	155
K.III.3.	Röntgenographische Daten	157
K.III.4.	Thermischer Abbau	160
K.III.5.	IR- Spektren	163
K.IV.	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	167
L.	Differentialthermoanalyse von Krypteinschluß- und Kettenverbindungen	170
L.I.	Einführende Betrachtungen	170
L.II.	Meßergebnisse	171
L.II.1.	Kettenverbindungen	171
L.II.2.	Kryptonverbindungen als Modell für Käfigeinschlußverbindungen	177
M.	Magnetische und UV- spektroskopische Untersuchungen an Käfigeinschlußverbindungen	186
M.I.	Magnetische Untersuchungen	186
M.I.1.	Einführende Betrachtungen	186
M.I.2.	Magnetische Erscheinungen	189
M.I.2.1.	Diamagnetismus	189
M.I.2.2.	Paramagnetismus	190
M.I.2.3.	Kooperativer Magnetismus	192
M.I.3.	Magnetwaage nach Faraday	194
M.I.4.	Messungen	195
M.I.4.1.	Durchführung	195
M.I.4.2.	Auswertung der Meßdaten	195
M.I.4.2.1.	Diamagnetische Korrektur	195
M.I.4.2.2.	Meßergebnisse	198
M.II.	UV- Spektroskopische Untersuchungen	209

		Seite
M.II.1.	Durchführung	209
M.II.2.	Meßdaten	209
M.III.	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	218
N.	Anhang	222
N.I.	Pulverdiagramme	222
N.II.	Massenspektren	312
N.III.	Magnetische Messungen	325
N.IV.	Verwendete Chemikalien	333
O.	Literaturverzeichnis	334

A. Inhaltsübersicht

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten die Kenntnisse über Käfigeinschlußverbindungen aus Quadratsäure $H_2C_4O_4$, einem Übergangsmetallion M^{2+} und einer Gastkomponente G erweitert und vertieft werden.

Die untersuchten Käfigeinschlußverbindungen besitzen die allgemeine Formel $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G$ (M^{2+}= Mn, Fe, Co, Ni, Zn). Der in Klammern stehende Formelteil bildet ein dreidimensionales, kubisches oder triklines Gerüst (5), in dem sich annähernd würfelige Hohlräume mit einer Kantenlänge von etwa 470 pm (Nickelclathrat) bis etwa 500 pm (Manganclathrat) befinden.

Die Darstellung der Käfigeinschlußverbindungen kann sowohl über eine direkte Fällungsreaktion aus homogener Lösung als auch über eine Festkörperreaktion erfolgen. Die Fällungsreaktion wird zwischen 50 °C und 90 °C durchgeführt. Dabei werden die Metallsalz- und die Natriumquadratatlösungen, denen jeweils einige ml der einzubauenden Komponente zugegeben werden, zusammengegeben. Die gewünschte Verbindung bildet sich nach kurzer Zeit als feiner Niederschlag. Arbeiten bei niedriger Temperatur ergeben häufig verunreinigte Präparate; die Verunreinigungen bestehen bevorzugt aus der Verbindung $MC_4O_4 \cdot 4H_2O$.

Die Festkörperreaktion geht von der Kettenverbindung $MC_4O_4 \cdot 4H_2O$ (M^{2+}= Mn, Fe, Co, Ni, Zn) aus. Sie verläuft nach der allgemeinen Reaktionsgleichung

$$3\ MC_4O_4 \cdot 4H_2O + G \longrightarrow (MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G + 6\ H_2O\ .$$

Dabei kann die Gastkomponente gasförmig oder flüssig zugegeben werden. Entscheidend ist, daß der Wasserdampfpartialdruck bzw. die Wasseraktivität so stark erniedrigt wird, daß der Stabilitätsbereich des Tetrahydrats unterschritten wird. Für die Reaktion mit gasförmigen Komponenten kann dabei P_4O_{10} oder $Mg(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ oder konz. H_2SO_4 eingesetzt werden. Bei der Verwendung von $Mg(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ kann der Ablauf der Reaktion bequem über die Gewichtszunahme

des Trockenmittels verfolgt werden.
Die Festkörperreaktion beruht letztendlich auf dem spezifischen Entwässerungsverhalten des Quadratats $MC_4O_4 \cdot 4H_2O$ mit Kettenstruktur; in der Wärme oder nach Unterschreiten eines bestimmten Wasserdampfpartialdruckes geht die Verbindung nach der Gleichung

$$3\ MC_4O_4 \cdot 4H_2O \longrightarrow (MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 + 6\ H_2O$$

unter Wasserabgabe von einem kettenförmigen Strukturverband in ein dreidimensionales Gerüst über. Diese Festkörperreaktion zur Bildung von Clathraten ist experimentell besonders vorteilhaft, wenn als Gastkomponente Moleküle eingebaut werden sollen, die unter den experimentellen Bedingungen gasförmig sind. Bei der direkten Synthese aus den Ausgangsverbindungen müssen Verbindungen mit gasförmigen Gastkomponenten im Autoklaven unter erhöhten Druck der Gastkomponente dargestellt werden.
Im einzelnen wurden in der vorliegenden Arbeit die nachfolgend aufgeführten Ergebnisse erzielt. Zu diesen Ergebnissen wurden auch die Resultate gezählt, die in Kooperation erarbeitet wurden.

1.) Die nachfolgend aufgeführten Käfigeinschlußverbindungen der Formel $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G$ sind in der Arbeit untersucht worden. Die Darstellung ist durch folgende Symbole gekennzeichnet:

Erstmalige Darstellung in
Doktorarbeit Riegler (5) : +
Böhme/Weiß/Alt : o
Diplomarbeit Alt (13) : x
vorliegender Arbeit : *

a) Gastmoleküle gasförmig

G \ M	Mn	Fe	Co	Ni	Zn
He					x
Ne					x
Ar					x
Kr	x	x	x	x	x
Xe					+
N_2					+
O_2	*		*	*	x
CO					x
CO_2	+	+	+	+	+
SO_2	+	+	+	+	+
N_2O					x
SF_6					x
CH_4					*
C_2H_4					*
C_2H_6					*
C_3H_8					*
Xe/Kr (0.63/0.37)					*
Xe/Kr (0.83/0.17)					*

b) Gastkomponente als Flüssigkeit eingesetzt

M \ G	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4	Cl_2CHCH_3	$Cl_2CHCH_2CH_3$	$CHBr_3$	CH_3NO_2
Mn	+	+	+				+
Fe	+	+	+				+
Co	+	+	+				+
Ni	+	+	+				+
Cu	+						+
Zn	+	+	+	+	+	+	+

M \ G	$(CH_3)_3CCN$	$Cl(CH_2)_2Cl$	Cl_3CCH_3	$ClHCCCl_2$	Cl_3CCN
Mn	x	x	x		x
Fe	x	x	x		x
Co	x	x	x		x
Ni	x	x	x		x
Zn	x	x	x	x	x

M \ G	CH_3OH	C_2H_5OH	$n\text{-}C_3H_7OH$	$(CH_3)_2CHOH$	$(CH_3)_3COH$
Mn	o	o	o	+	+
Fe	o	o	o	+	+
Co	o	o	o	+	+
Ni	o	o	o	+	+
Cu		o			
Zn	+	+	o	+	+

M \ G	$HO(CH_2)_2OH$	$HO(CH_2)_4OH$	$C_2H_5NO_2$	$C_3H_7NO_2$	$CH_3CH(NO_2)CH$
Mn			o	o	o
Fe			o	o	o
Co			o	o	o
Ni			o		
Zn	+	+	o	o	o

M \ G	CH_3CN	C_2H_5CN	$(CH_3)_2CHCN$	CH_3COOH	$(CH_3)_2CO$
Mn	+	o	o	+	+
Fe	+	o	o	+	+
Co	+	o		+	+
Ni	+	o		+	+
Zn	+	o		+	+

M \ G	Tetrahydro-furan	Dioxan	Benzol	CH_2J_2
Mn			o	
Fe			o	
Co			o	
Ni			o	
Zn	+	+	o	*

Im Rahmen der Diplom- und Doktorarbeit wurden insgesamt 43 Verbindungen erstmals dargestellt.
Durch eingehende Untersuchungen wurden zum Teil differenziertere Aussagen erhalten. Zu diesen gehören:

2.) An Hand der Zinkclathrate mit Xe/Kr- Gemischen konnte festgestellt werden, daß die Gastkomponente selektiv eingebaut werden kann. Aus einem Gemisch im Verhältnis Xenon : Krypton = 33.0 : 67.0 bzw. 67.0 : 33.0 wurden Clathrate mit einem Verhältnis Xenon : Krypton = 63.3 : 36.7 bzw. 82.5 : 17.5 gebildet. Für den selektiven Einbau der beiden Edelgase wurde ein Trennfaktor q berechnet. Für das eingesetzte xenonärmere Gasgemisch beträgt er 3.49 und für das xenonreichere Gasgemisch 2.32.

3.) Die Gitterkonstanten der Käfigeinschlußverbindungen mit gleichen Gastmolekülen nehmen vom Mangan, Eisen, Kobalt zum Nickel hin ab, um zum Zink wieder anzusteigen.

4.) Die Gitterkonstanten der " leeren " Käfige sind größer als die der Kryptonclathrate. Offensichtlich führt die van-der- Waals- Wechselwirkungen der Gastkomponente mit dem Wirtsgitter zu einer leichten Kontraktion der Käfige.

5.) Gastkomponenten mit einem Molekülvolumen bis zu etwa $0.9 \cdot 10^8$ pm^3 beeinflussen die Käfiggröße nicht; die Gitterkonstanten der Clathrate bleiben innerhalb der Fehlergrenze gleich. Für die Zinkverbindungen beträgt der beobachtete Mittelwert 1627.3 (5) pm. Bei größeren Gastmolekülen (Molekülvolumen von $0.9 \cdot 10^8$ pm^3 bis $1.82 \cdot 10^8$ pm^3) werden die Käfige gedehnt; die Dehnung wird im allgemeinen größer, je größer das Molekülvolumen der Gastkomponente ist.

6.) Gastmoleküle mit einer günstigen Symmetrie können trotz eines großen Absolutwertes des Molekülvolumens ohne Dehnung des Käfigs eingebaut werden. Beispiele dafür sind unter anderem die Clathrate mit SF_6 und Cl_3CCH_3.

7.) Der thermische Abbau der Käfigeinschlußverbindungen im Trockenschrank führte zu vier wesentlichen Ergebnissen:

a) Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Nickelquadratatclathrate werden ohne ausgeprägte Zwischenstufen direkt zum Oxid abgebaut. Die Zinkverbindung bildet als einzige Verbindung dieser Reihe eine faßbare Zwischenstufe, die der Formel ZnC_4O_4 entspricht, bevor es zum Oxid zersetzt wird.

b) Die thermische Stabilität der Käfigverbindungen nimmt bei ein und derselben Gastkomponente in der Reihe Fe < Mn < Co < Ni zu. Lediglich bei den Acetonitrilclathraten ist der Verlauf für Mangan und Kobalt vertauscht. Die Zinkverbindung wird in dieser Reihenfolge nicht berücksichtigt, da sie, wie erwähnt, über eine Zwischenstufe zum Oxid abgebaut wird.

c) Bei verschiedenen Gastkomponenten wirken sich deren Größe und deren Molekülform auf die Stabilität aus. Käfigverbindungen mit hochsymmetrischen Gastmolekülen, wie zum Beispiel CH_4, sind thermisch stabiler als solche mit weniger symmetrischen Molekülen, zum Beispiel CH_2Cl_2 oder $CHCl_3$. Ebenso führen im Vergleich zu kugelförmigen Gastkomponenten (wie Ar) lineare Gastmoleküle (z.B. N_2O) zu einer leichten thermischen Destabilisierung der Clathrate.

d) Verunreinigungen der Käfigverbindungen $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G$ durch die Kettenverbindung $MC_4O_4 \cdot 4H_2O$ sind im thermischen Abbau hochempfindlich zu erkennen. Diese Beobachtung konnte vor allem bei den Nickel- und den Kobaltquadratataten gemacht werden.

8.) Die Kettenverbindungen $MC_4O_4 \cdot 4H_2O$ (M= Mn, Fe, Co, Ni) sind mit dem $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ isotyp (5). Der monokline Winkel β nimmt vom Mangan über das Eisen zum Kobalt hin zu. Die Nikkelverbindung zeigt einen geringfügigen kleineren Winkel β als die Kobaltverbindung.

9.) Die Umwandlungstemperatur T_U der Kettenverbindungen in die Käfigstruktur zeigt folgenden Gang: Mn < Fe < Co ≤ Zn < Ni. Das Temperaturintervall, in dem die Umwandlungsreaktion erfolgt, hängt von der Fehlordnung in den Kristallen ab. Bei guten Kristallen verläuft sie in einem Bereich von ca. 3 °C quantitativ. Bei fehlerreichen Kristallen kann sie sich über einen Intervall von 15 °C erstrecken.

10.) Der Versuch, in Eisenclathraten das zweiwertige Eisen ganz oder teilweise durch dreiwertiges zu ersetzen, gelang nicht. Es wurde entweder das Eisenclathrat $(Fe^{2+}C_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3CN$ oder die Verbindung $Fe^{3+}(OH)(C_4O_4)(H_2O)_3$ bzw. Gemische aus beiden erhalten.

11.) Die Differentialthermoanalyse der Kettenverbindungen $MC_4O_4 \cdot 4H_2O$ an Luft zeigt zunächst die endotherme Umwandlung zum $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$. Die Umwandlungstemperaturen sind wegen der raschen Aufheizgeschwindigkeit etwas höher als beim gravimetrischen thermischen Abbau. Mit Ausnahme der Eisenverbindung wird bei höherer Temperatur ein zweiter endothermer Peak beobachtet, dem die Zersetzung als exotherme Reaktion folgt. Als Endprodukte wurden die entsprechenden Metalloxide gefunden.

12.) Die Differentialthermoanalyse der Kryptonclathrate im Vakuum und unter Argon unterscheidet sich in drei wesentlichen Punkten:

a) Im Vakuum treten teilweise zusätzliche Peaks auf, die rasch aufeinanderfolgen. Sie deuten auf überlagerte, endotherme und exotherme Reaktionen hin.
b) Die Reaktionstemperaturen im Vakuum sind im Durchschnitt niedriger als die unter Argonatmosphäre.
c) Die erhaltenen Rückstände unter Argon und im Vakuum

sind nicht identisch. Im Vakuum liegt als Endprodukt häufig ein Gemisch aus Metalloxid und Kohlenstoff vor. Dagegen findet man unter Argon im Falle des Kobalt- und Nickelquadratats als Rückstand das Metall und Kohlenstoff.

13.) Die magnetischen Untersuchungen an $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G$ (M= Mn, Fe, Co, Ni, Zn; G= O_2 (außer Fe), CH_2Cl_2) im Temperaturbereich von 300 °K bis 4 °K bzw. 70 °K ergaben einen Suszeptibilitätsverlauf nach dem Curie- Weiss- Gesetz. Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

M^{2+}	G	Anzahl der ungepaarten Elektronen	$n_{exp.}$	$n_{erw.}$	Differenz $n_{erw.} - n_{exp.}$ ($= \Delta n$)
Mn	CH_2Cl_2	5.00	3.26	5.92	2.66
	O_2	5.66	3.51	6.86	3.35
Fe	CH_2Cl_2	4.00	2.99	4.90	1.91
Co	CH_2Cl_2	3.00	2.82	3.87	1.05
	O_2	3.66	3.05	4.81	1.76
Ni	CH_2Cl_2	2.00	1.71	2.83	1.12
	O_2	2.66	2.07	3.77	1.70
Zn	CH_2Cl_2	0.00	0.00	0.00	0.00
	O_2	0.66	0.88	0.94	0.06

Dabei bedeutet n die Anzahl der Bohrschen Magnetonen. Die angeführten Werte wurden auf 1/3 $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G$ bezogen.

14.) Mit der Annahme, daß die Metallionen in den Clathraten oktaedrisch umgeben sind und high- spin- Elektronenkonfiguration besitzen, ist die beobachtete Anzahl der Bohrschen Magnetonen $n_{exp.}$ für die Proben zu niedrig. Eine Ausnahme bildet das $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot O_2$, für das der erwartete Paramagnetismus eines Sauerstoffmoleküls erhalten wurde.

15.) Eine relativ einfache Deutung der Meßergebnisse ergäbe sich, wenn man einen Zwischenzustand zwischen high- und low- spin- Konfiguration annimmt. Für das Nickelclathrat müßte in diesem Fall eine starke Verzerrung des Oktaederfeldes in Richtung eines ebenen Quadrates postuliert werden.
Bei den Sauerstoffclathraten treten starke Wechselwirkungen zwischen dem Gerüstgitter und der Gastkomponente auf. Die Wechselwirkungen sind unterschiedlich, je nachdem ob als Metallionen im Gerüst d^{10}- Ionen oder Übergangsmetallionen mit nur teilweise aufgefüllten d- Schalen vorliegen. Eventuell ist sogar ein Reduktion des Sauerstoffmoleküls zum O_2^- bzw. zum O_2^{2-} von Bedeutung.

B. Einleitung und Problemstellung

Käfigeinschlußverbindungen sind schon seit langer Zeit bekannt. Das von Davy 1810 entdeckte Chlorhydrat gehört zu den ersten Substanzen dieser Art. Faraday stellte 1823 genauere Untersuchungen über das $Cl_2 \cdot 6H_2O$ an. Jedoch vermuteten beide damals nicht, daß es sich um Käfigeinschlußverbindungen handelt. Wöhler beschrieb später eine Molekülverbindung aus Wasser und Schwefelwasserstoff.
Bessere Kenntnis über die Struktur und die Zusammensetzung der Einschlußverbindungen gewann man erst, als sich die Röntgenbeugung entwickelte.
Inzwischen ist eine Vielzahl solcher Verbindungen dargestellt worden, daß eine Unterteilung bezüglich ihrer Bezeichnung vorgenommen werden mußte. Die gesamte Substanzklasse trägt den Oberbegriff Einschlußverbindungen. Darunter versteht man allgemein Additionsverbindungen zweier Komponenten. Der eine Partner bildet das sogenannte Wirtsgitter aus, in dem sich Hohlräume befinden. In diese kann die zweite Komponente eingeschlossen werden. Die Hohlräume können allseitig vom Gitter umschlossen oder nach zwei oder einer Dimension offen sein. Ihre Größe bewegt sich zwischen 500 pm und 800 pm. Je nach Form der Hohlräume unterscheidet man Käfig-, Kanal- und Schichteinschlußverbindungen (1). Die Käfigverbindungen werden auch Clathrate genannt. Zu jeder dieser Untergruppe gibt es zahlreiche Beispiele.
In den ältesten Käfigeinschlußverbindungen, den Gashydraten, entsteht das Wirtsgitter durch Verknüpfung der Wassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen. Deshalb ist die Größe der ausgebildeten Käfige vorbestimmt.
Ein weiterer Vertreter der Clathrate, bei dem das Gerüst durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten wird, sind die Hydrochinon- Käfigeinschlußverbindungen. Die gebildeten Hohlräume sind etwas kleiner als die der Gashydrate.

Normalerweise entsteht bei der Auskristallisation des Hydrochinons die α- Modifikation. In Gegenwart zum Einbau geeigneter Moleküle, wie CH_3OH, CH_3CN, SO_2, H_2S, HCN und Edelgase (außer Helium und Neon), fällt jedoch das β - Hydrochinon aus. Hier bilden die Hydrochinonmoleküle ein dreidimensionales Netzwerk aus (2) , das durch Wasserstoffbrückenbindungen eine hohe Stabilität erreicht. Auf jeden Hohlraum kommen drei Hydrochinonmoleküle. Es sind aber die Käfige nicht immer vollständig aufgefüllt. Mit Acetonitril erhält man 99% und mit Krypton 74% besetzte Hohlräume. Wird das Clathrat aufgelöst, entweichen die eingeschlossenen Moleküle.
Zu den wichtigsten Kanaleinschlußverbindungen gehören zweifelsohne die Harnstoff- und die Cyclodextrin- Addukte.
Die Anwendung der Harnstoff- Verbindungen liegt vorwiegend in der Trennung unterschiedlich langer Kohlenwasserstoffketten und der Aufspaltung verzweigter von geradkettigen Molekülen. Selbst Racemate können aufgetrennt werden. Aufgrund ihrer Struktur schließen die Harnstoffgerüste bevorzugt lange, schlanke Moleküle ein. Eine schematische Darstellung des Gerüsts (1) mit seinen Kanälen zeigt Abbildung B-1.

Abbildung B-1
Schematische Darstellung der Harnstoff- Addukte als Vertreter der Kanaleinschlußverbindungen

Die Harnstoffeinschlußverbindungen kristallisieren hexagonal. Ihr Gerüst wird über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. In Richtung der c- Achse verlaufen die Kanäle, in die die Gastmoleküle eingeschlossen werden können. Ihr Durchmesser beträgt 550 pm. Durch Erhitzen werden die Harnstoff- Addukte zerstört. Die thermische Stabilität hängt weitgehend davon ab, bis zu welcher Temperatur die Wasserstoffbrückenbindungen existieren.

Die Cyclodextrine sind aus Glucoseeinheiten (=GE) aufgebaut. Je nach ihrer Anzahl unterscheidet man zwischen den α- , β- Dextrinen (5 GE bzw. 6 GE), die nach ihrem Entdecker auch " Schradinger - Dextrine " genannt werden, und den γ- Dextrinen (7 GE). Mit geeigneten Gastmolekülen bilden sie unlösliche Einschlußverbindungen. Es kommt dabei zur Stapelung der Dextrinringe, sodaß lange Kanäle entstehen. Das α- Dextrin (Hohlraumdurchmesser: 600 pm) kann kleinere Moleküle wie Benzol und Cyclohexan einlagern. Die Einschlußverbindungen des β- Dextrins (Hohlraumdurchmesser: 750 pm) bilden sich noch mit Naphthalinderivaten aus. Dagegen entstehen Verbindungen aus γ - Dextrin (Hohlraumdurchmesser: 900 bis 1000 pm) nur selten.

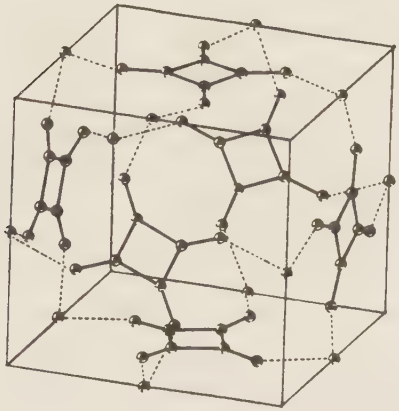
Bei den bisher erwähnten Beispielen zerfallen die Einschlußverbindungen beim Lösen. Im Gegensatz dazu behält das Cyclodextrin seine Fähigkeit, Moleküle einzubauen, in Lösung bei. Der Grund ist, daß jedes Dextrinmolekül durch seine Ringstruktur einen Hohlraum besitzt. Es existieren somit in Lösung zwar keine Kanäle mehr, aber der Hohlraum eines Einzelmoleküls vermag einen Gast aufzunehmen.

Die Anwendung der Cyclodextrine ist recht vielfältig. Meistens werden sie zur Aufspaltung von Racematen in ihre Enantiomeren benutzt. Diese Eigenschaft beruht auf den optisch aktiven Glucosemolekülen. Die gebildeten Diastereomere unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit oder Kristallisationsgeschwindigkeit.

Die Schichteinschlußverbindungen, die in der Literatur vielfach als Intercalationsverbindungen bezeichnet werden, gehören streng genommen nicht zu den Einschlußverbindungen. Die Gastmoleküle können um den ganzen Kristallumfang in den Schichtzwischenraum eindiffundieren. Je nach dem Platzbedarf der intercalierten Gastmoleküle erhöht sich daher der Schichtabstand in unterschiedlichem Ausmaß. Der Vorgang ist reversibel; eingelagerte Moleküle können aber auch direkt durch andere Gastmoleküle verdrängt werden.

Die Käfige der typischen Clathrate wie zum Beispiel der Gashydrate, der Hydrochinonclathrate und der Harnstoffeinschlußverbindungen können sich nur in Gegenwart der Gastmoleküle bilden. Die " leeren " Käfige sind offensichtlich nicht stabil. Man kann daraus schließen, daß sich die Käfigstruktur direkt um die Gastmoleküle herum ausbildet.
In den letzten Jahren wurden zwei neue Clathrattypen entdeckt, bei denen auch die " leeren " Käfige synthetisiert werden können. Der eine davon (3) wurde von Benter (4) ausführlich untersucht. Es handelt sich um Hexacyanometallate $M^{I}M^{II}(CN)_6$ (M^{I}= Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd; M^{II}= Pd, Pt) mit der idealen Berliner- Blau- Struktur. Der andere Strukturtyp wurde erstmals von Riegler in seiner Dissertation (5) beschrieben. Das Gerüst wird von Übergangsmetallkationen M^{2+} und Quadratatdianionen $C_4O_4^{2-}$ gebildet. Sie besitzen die Formel $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G$ (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; G= Gastmolekül). In Abbildung B-2 ist ein Unterwürfel der kubischen Käfigstruktur dargestellt.

Abbildung B-2
Unterwürfel der Elementarzelle des kubischen $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G$ (5)



Die Elementarzelle besteht aus acht solcher Unterwürfel. Auf den Würfelflächen liegen die Quadratatdianionen. In der Mitte der Kanten sitzen die Metallkationen. Jedes Kation ist nahezu quadratisch planar von vier Sauerstoffen aus vier verschiedenen Quadratatdianionen umgeben. Zwei Wassermoleküle vervollständigen den Oktaeder. Auf diese Weise bilden sich Hohlräume aus, in denen eine Vielzahl von Gastmolekülen eingeschlossen werden kann.
Neben einer kubischen Modifikation tritt auch eine trikline Form auf. Beide unterscheiden sich in den Gitterkonstanten nur wenig (Tabelle B-1).
Die trikline Elementarzelle ist allerdings nur halb so groß wie die kubische. Der wichtigste Unterschied zeigt

sich in der Orientierung der Quadratatdianionen auf den gegenüberliegenden Würfelflächen. In der triklinen Modifikation kommen sie vollständig zur Deckung. Dagegen sind sie in der kubischen Elementarzelle um die Flächennormale um 40.7 ° gegeneinander verdreht.

Tabelle B-1
Vergleich der Gitterkonstanten der triklinen und der kubischen Form des $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G$ (5)

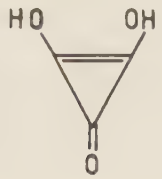
Modifikation	Achsen (pm)	Winkel (grd)
triklin	a= 815.0 (0.2) b= 815.0 (0.6) c= 815.0 (0.2)	α = 91.25 β = 91.25 γ = 88.78
kubisch	a= b= c= 1626.0 (0.4)	$\alpha = \beta = \gamma$ = 90.00

Die Werte in den Klammern bedeuten die Standardabweichungen.

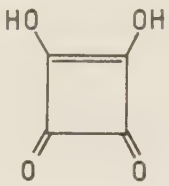
Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Kenntnisse über Käfigeinschlußverbindungen aus Quadratsäure und Übergangsmetallen zu vertiefen. Dabei wurden Schwerpunkte gesetzt. Interessant schien die Darstellung der Clathrate über eine Festkörperreaktion. Außerdem sollten experimentell das Hohlraumvolumen, die thermische Stabilität, die Selektivität und das magnetische Verhalten bestimmt werden. Ebenso wurde die Möglichkeit überprüft, dreiwertige Kationen zur Bildung des dreidimensionalen Gerüsts einzusetzen.

C. Allgemeines zur Chemie der Quadratsäure

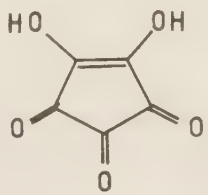
Die Quadratsäure gehört zu den monocyclischen Oxokohlenstoffen (26). In der Reihe findet sich als kleinstes Mitglied die Dreiecksäure (I). Sie wird fortgesetzt mit der Quadratsäure (II), Krokonsäure (III), Rhodizonsäure (IV) und Tetrahydroxy-p-benzochinon (V).



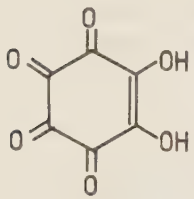
I



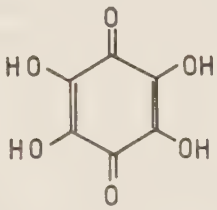
II



III

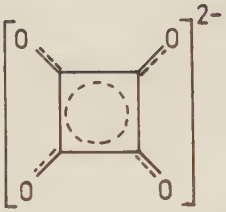


IV



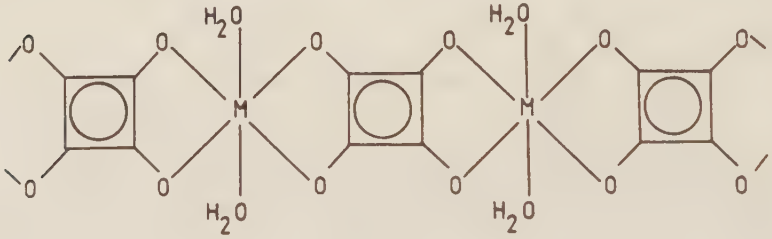
V

Ihre Anionen haben die allgemeine Formel $C_nO_n^{2-}$ bzw. $C_nO_n^{4-}$. Unter den zweibasigen Oxokohlenstoffen besitzt die Quadratsäure die größte Acidität. Die Dissoziationskonstanten werden mit $pK_{s,1}$= 0.54 und $pK_{s,2}$= 3.48 angegeben (6). Das Quadratatdianion ist resonanzstabilisiert (7). Zur Beschreibung der mesomeren Grenzformen bedient man sich häufig einer einzigen Darstellungsweise (7):



Es handelt sich um ein " aromatisches " 10π- System (8) .

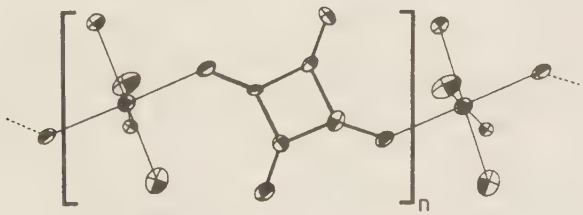
Von Koordinationspolymeren aus den Quadratatdianionen und zwei- und dreiwertigen Metallkationen berichteten bereits West und Niu (9) . Sie legten ihnen die Formeln $M^{2+}C_4O_4(H_2O)_2$ und $M^{3+}(OH)C_4O_4(H_2O)_3$ (M^{2+}= Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; M^{3+}= Al, Cr, Fe) zugrunde. Als Strukturmodell schlugen sie vor, daß zwei Quadratatanionen als zweizähnige Liganden das Metallion quadratisch planar umgeben. Zwei Wassermoleküle sollten die freien Koordinationsstellen zum Oktaeder besetzen.



Beck, Götzfried und Chen (10) erkannten, daß die Quadratsäure gegenüber Pt(0)- Verbindungen unterschiedlich zu reagieren vermag. Sie kann sowohl als Säure als auch als Olefin fungieren. Zudem kann sie durch Ringöffnung und Einschiebung kleinerer Moleküleinheiten zum Fünfring erweitert werden. Die gleichen Autoren berichten (11) von einer Bischelat- Verknüpfung des Tetrathioquadratatdianions $C_4S_4^{2-}$ mit dem Kation in zahlreichen Übergangsmetallver-

bindungen.
Im Gegensatz dazu stellte Riegler fest (5) , daß in den Übergangsmetall- Quadratataten die Anionen die Metallkationen nicht chelatartig umgeben. Er fand je nach Reaktionsbedingung zwei unterschiedliche Strukturprinzipien. Dabei handelt es sich zum einen um die oben (Kapitel B) erläuterte Käfigeinschlußverbindungen $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G$ (M= Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}; G= Gastmolekül) und um die kettenförmige Verbindung $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$. Hier ist das Zinkkation mit zwei Sauerstoffatomen von zwei verschiedenen Quadratatdianionen koordiniert. Vier weitere Positionen sind zur Vervollständigung der oktaedrischen Umgebung von Wassermolekülen besetzt. Die Abbildung C-1 verdeutlicht die kettenförmige Struktur.

Abbildung C-1
Kleinste sich wiederholende Einheit des kettenförmigen $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ (5)



Das $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem. Die einzelnen Ketten ordnen sich so an, daß die Quadratatanionen übereinander zu liegen kommen. Die kürzesten Abstände zwischen den Anionen sind wesentlich kürzer als die Kohlenstoffschichtabstände im Graphit. Überraschend

verlaufen die Ketten senkrecht zur Längsachse (= c- Achse) der nadelförmigen Kristalle. Die leichte Spaltbarkeit innerhalb der a, b- Ebene ist eine Folge davon. Untereinander werden die Ketten durch Wasserstoffbrückenbindungen fest zusammengehalten. In der Tabelle C-1 sind die Gitterkonstanten der Kette aufgeführt.

Tabelle C-1

Gitterkonstanten des monoklinen $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$

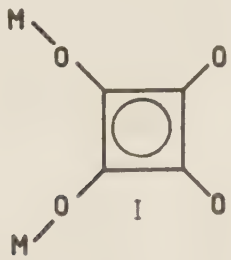
Achsen (pm)	Winkel (grd)
a= 901.2 (0.2)	
b= 1333.6 (0.3)	β= 99.33
c= 674.6 (0.2)	

In den Klammern sind die Standardabweichungen angegeben.

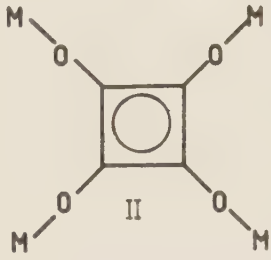
Das kettenförmige Zinkquadratat steht in enger Beziehung zum Zinkclathrat. Erhitzt man das $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ auf etwa 64 °C (5) , so gibt es zwei Wassermoleküle ab. Es entsteht die Käfigverbindung $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$. Dabei können während der Umwandlung anwesende Moleküle , besonders Gase, eingeschlossen werden. Auf diese Weise ist neben der Fällungsreaktion, das Zusammengeben einer Metallsalz- und Natriumquadratatlösung, noch die Festkörperreaktion eine Möglichkeit zur Darstellung der Käfigeinschlußverbindungen. Robl (12) hat bei seinen Untersuchungen weitere Verknüpfungsmöglichkeiten der Quadratatdianionen mit den Metallkationen beobachtet, die im Folgendem kurz beschrieben werden sollen (Abbildung C-2).

Abbildung C-2

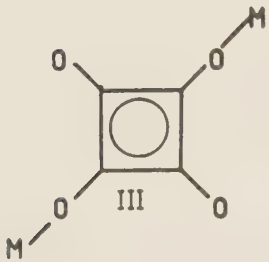
Verschiedene Verknüpfungsmöglichkeiten der Quadratatdianionen mit den Metallkationen; von Robl beobachtet (12)



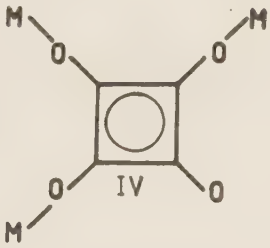
$Na_2Zn(C_4O_4)_2 \cdot 6H_2O$
$Na_2Cd(C_4O_4)_2 \cdot 6H_2O$
$Y_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$



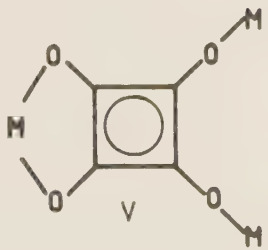
$Ag_2C_4O_4$



$CuC_4O_4 \cdot 2H_2O$
$MgC_4O_4 \cdot 4H_2O$
isotyp mit $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ (5)



$SrC_4O_4 \cdot 3H_2O$
$BaC_4O_4 \cdot 3H_2O$
$Y_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$



$CaC_4O_4 \cdot 2.5H_2O$

Die Quadratatdianionen können entweder an vier, drei oder zwei Metallionen über je ein Sauerstoffatom gebunden sein. Die Vierfachverknüpfung wurde außer in den bereits erläuterten Käfigstrukturen auch in der Silberverbindung (Abbildung C-2/II) gefunden. Die Dreifachverknüpfung wurde in den Strontium-, Barium- und Yttriumverbindungen (Abbildung C-2/IV) beobachtet. Bei den Quadratateten mit zweibindigen Anionen treten in Bezug auf den Liganden cis- und trans- Koordination auf. Die trans- Koordination (Abbildung C-2/III) wurde außer in dem von Riegler (5) beschriebenen $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ sowohl in der isotypen Magnesiumverbindung als auch in dem $CuC_4O_4 \cdot 2H_2O$ nachgewiesen.
Die cis- Koordination des Liganden erhielt man in den fehlgeordneten Zink- und Cadmiumquadratateten und dem Yttriumquadratat (Abbildung C-2/I).
Eine besondere Verknüpfung liegt in dem $CaC_4O_4 \cdot 2.5H_2O$ (Abbildung C-2/V) vor. Jedes Quadratatdianion ist an drei verschiedene Metallionen gebunden. Zum einen der drei Kationen wird eine chelatartige Bindung ausgebildet.

D. Darstellungsmöglichkeiten der Käfigeinschlußverbindungen

D.I. Gase als Gastmoleküle

Quadratat- Käfige mit Gasen als Gastmoleküle können sowohl über eine Festkörper- als auch über eine Fällungsreaktion hergestellt werden. In beiden Fällen arbeitet man zweckmäßig in einem Autoklaven.
Die Sauerstoff- und Xenon/Krypton- Käfigeinschlußverbindungen wurden in Druckautoklaven gemeinsam mit M. Kämper dargestellt, die bereits ausführlich beschrieben worden sind (4). Der für die Synthese der Kohlenwasserstoffclathrate verwendete Autoklav ist ein Parr- Reaktor 4563. Der bei der Reaktion eingestellte Gasdruck wurde willkürlich gewählt.

Fällungsreaktion

In einem Glasrohr, das genau in den Autoklaven eingepaßt ist, werden 24 ml einer 0.1m wäßrigen Natriumquadratatlösung und 12 ml Wasser vorgelegt. 12 ml einer 0.2m wäßrigen $M^{2+}(NO_3)_2^-$ Lösung gibt man in einen am Druckautoklaven befestigten Glasaufsatz. Zuvor sollten beide Lösungen entgast werden. Nach sorgfältigem Verschließen wird der Autoklav evakuiert und mit Gas bis zum gewünschten Druck gefüllt. Etwa 24 h läßt man bei Raumtemperatur die Lösungen mit dem Gas sättigen. Danach wird auf 60 °C erwärmt und langsam unter Rühren die Metallsalzlösung zur Natriumquadratatlösung zugetropft. Die Tropfgeschwindigkeit wird so gewählt, daß nach 21 h die gesammte Metallsalzlösung zugegeben ist. Nun läßt man auf Raumtemperatur abkühlen. Nach vorsichtigem Ablassen des Gasdruckes entnimmt man die Reaktionsgefäße dem Autoklaven. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser und Methanol gewaschen und im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet. Die erhaltenen Ausbeuten lagen zwischen 69 % und 85 %, bezogen auf das eingesetzte Quadratat.

Festkörperreaktion

Man wiegt je nach Anordnung im Autoklaven 0.5 g $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ in ein Reagensglas bzw. in zwei Präparategläschen ein. Im ersten Fall dient das Reagensglas sogleich als Autoklaveneinsatz. Hierzu hängt man noch ein mit $Mg(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ gefülltes Drahtnetz in den oberen Teil des Reagensglases. Es soll das bei der Reaktion freiwerdende Wasser aufnehmen.
Bei der zweiten Anordnung werden die mit der Ausgangssubstanz und zwei mit $Mg(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ gefüllte Präparategläschen in ein großes Glasrohr gegeben. Dieses wird dann in den unteren Stahlmantel des Autoklaven eingesetzt. Nach dem Verschließen evakuiert man den Autoklaven und stellt den Gasdruck ein. Etwa 6 h läßt man bei Raumtemperatur stehen. Danach wird zunächst langsam auf 60 °C und später auf 70 °C erwärmt. Diese Temperatur soll drei Tage lang eingehalten werden, um eine möglichst vollständige Reaktion zu erreichen. Der Gasdruck wird abgelassen und die Proben dem Autoklaven entnommen.

D.II. Flüssigkeiten als Gastmoleküle

Käfigeinschlußverbindungen mit Verbindungen, die unter Normalbedingungen flüssig sind, wurden ausschließlich über die Fällungsreaktion hergestellt.
Jeweils 25 ml einer 0.1m wäßrigen Natriumquadratatlösung und 25 ml einer 0.1m wäßrigen Metallsalzlösung werden mit 25 ml Wasser und etwa 5 ml der einzuschließenden organischen Flüssigkeit versetzt. Beide Lösungen erwärmt man auf 50 °C. Nun gibt man zunächst etwa 1 ml der Metallsalzlösung zur Quadratatlösung. Nach einer halben Stunde wird die restliche Lösung langsam und unter Rühren zugetropft. Meist bildet sich kurz nach beendeter Zugabe ein feiner Niederschlag. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen und über Nacht stehen. Danach filtriert man ab, wäscht mit Wasser

und Methanol nach und läßt im Exsikkator über Calciumchlorid trocknen. Die Ausbeuten liegen zwischen 56 % und 89 %.

Die Temperatur sollte während der Reaktion nicht unter 50° C absinken, weil sonst die Gefahr besteht, daß das Präparat durch die Kettenverbindung verunreinigt wird. Eine solche Verunreinigung ist unter dem Mikroskop in der Regel leicht durch die Anwesenheit nadeliger Kristalle zu erkennen.

E. Käfigeinschlußverbindungen mit gasförmigen Gastmolekülen

E.I. Einführende Betrachtungen

Die Tabelle E-1 bringt eine Zusammenstellung der bisher dargestellten Clathrate mit Gasen als Gastmolekülen. Die idealisierte Formel lautet $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G$ (M^{2+}= Mn, Fe, Co, Ni, Zn; G= Gastmolekül) (5) (13) . Durch die Symbole +, x, *, wurde unterschieden zwischen Verbindungen, die erstmals von Riegler (4) (5) oder in der eigenen Diplomarbeit (x) (13) oder in der vorliegenden Arbeit (*) erhalten wurden.

Tabelle E-1

Bekannte Clathrate der Formel $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G$

G \ M	Mn	Fe	Co	Ni	Zn
He					x
Ne					x
Ar					x
Kr	x	x	x	x	x
Xe					+
N_2					+
O_2	*		*	*	x
CO					x
CO_2	+	+	+	+	+
SO_2	+	+	+	+	+
N_2O					x
SF_6					x
CH_4					*
C_2H_4					*
C_2H_6					*
C_3H_8					*
Xe/Kr 0.63/0.37					*
Xe/Kr 0.83/0.17					*

E.II. Käfigeinschlußverbindungen mit Sauerstoff und Kohlenwasserstoffen als Gastmolekülen

E.II.1. Darstellungsbedingungen

Folgende Gasdrucke wurden bei der Einlagerung gewählt:

Fällungsreaktion

G \ M	Mn	Co	Ni
O_2	p= 120	170	150 bar

Festkörperreaktion

M \ G	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_8
Zn	p= 21	5	5	5 bar

E.II.2. Eigenschaften

Die Käfigeinschlußverbindungen mit Sauerstoff als Gastmolekül zeigen leichte Farbveränderungen gegenüber den sonstigen Clathraten. Das Manganclathrat, das üblicherweise fleischfarben ist, besitzt eine schwache Verfärbung nach Gelb. Das stimmt mit den bisher gemachten Beobachtungen des Zink- Sauerstoff- Käfigs (13), der ebenfalls leicht gelb gefärbt ist, gut überein. Bei den übrigen Sauerstoff- Quadratataten kann man eine Farbänderung nur schlecht feststellen, da sie von Haus aus intensiv gefärbt sind: Kobaltkäfig rot, Nickelkäfig grün.

E.II.3. Elementaranalyse

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in der Tabelle E-2 für die Sauerstoffclathrate zusammengestellt. Der Vollständigkeit halber sind auch die Daten der Zinkverbindung aus der Diplomarbeit mitaufgenommen worden.

Tabelle E-2

Elementaranalyse der Sauerstoffclathrate $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot O_2$

M	berechnet			experimentell		
	C	H	M	C	H	M
Mn	22.49%	1.89%	25.71%	22.68%	1.76%	24.20%
Co	22.07%	1.85%	27.07%	22.03%	1.73%	26.04%
Ni	22.10%	1.85%	27.00%	22.50%	2.05%	26.90%
Zn	21.67%	1.80%	29.17%	21.44%	2.05%	29.19%

Beim Vergleich der berechneten mit den experimentellen Daten stellt man teilweise größere Abweichungen fest. Für die Zink- und Nickelverbindungen ist dies beim H- Gehalt der Fall. Der zu hohe experimentelle H- Gehalt deutet auf die Beimengung der Kettenverbindung $MC_4O_4 \cdot 4H_2O$ hin. Diese Vermutung kann für das Nickel durch den thermischen Abbau (Abbildung H-2) bekräftigt werden. Dagegen spricht allerdings die relativ gute Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen C- und M- Gehalte. Die Mangan- und Kobaltverbindungen zeigen ihre größten Abweichungen beim Vergleich der H- und M- Gehalte. Die berechneten C- Gehalte stimmen zufriedenstellend mit den experimentellen überein. Es wurde versucht, eine bessere Übereinstimmung zu erhalten, indem zwei Sauerstoffmoleküle pro Käfig, gemäß der Formel $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot (O_2)_2$, angenommen wurden. In der Tabelle E-3 sind die berechneten C-, H- und M- Gehalte dafür aufgelistet.

Tabelle E-3

Berechnete C-, H- und M- Gehalte für $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot (O_2)_2$

M	C	H	M
Mn	21.42%	1.80%	24.49%
Co	21.04%	1.76%	25.81%
Ni	21.06%	1.76%	25.74%
Zn	20.46%	1.71%	27.85%

Man sieht, daß für die Nickel- und Zinkverbindungen die Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Daten schlechter geworden ist.
Bei den Mangan- und Kobaltverbindungen sind sich die berechneten und experimentellen H- und M- Gehalte nähergekommen. Dagegen hat sich die Übereinstimmung der C- Gehalte verschlechtert. Wahrscheinlich trifft die gemachte Überlegung nicht zu.
In der Tabelle E-4 sind die analytischen Daten für die Kohlenwasserstoffclathrate zusammengestellt.

Tabelle E-4
Elementaranalyse der Kohlenwasserstoffclathrate
$(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot KW$

KW	berechnet				experimentell			
	C	H	Zn	KW	C	H	Zn	KW
CH_4	23.79%	2.46%	29.88%	2.44%	23.82%	2.38%	28.84%	2.79%
C_2H_4	25.16%	2.41%	29.35%	4.20%	23.97%	2.41%	29.67%	4.21%
C_2H_6	25.08%	2.71%	29.26%	4.49%	23.65%	2.39%	30.11%	4.14%
C_3H_8	26.33%	2.95%	28.66%	6.89%	23.88%	2.53%	30.60%	6.73%

Die C- und H- Werte müssen mit Vorbehalt betrachtet werden. Das flüchtige Zink vergiftet den zur C- und H- Bestimmung notwendigen Katalysator. Deshalb ist die Übereinstimmung der erhaltenen mit den berechneten Daten nicht immer befriedigend. Die Analysen mußten deshalb zusätzlich abgesichert werden. Dazu wurde die Menge der eingeschlossenen Kohlenwasserstoffe direkt mit einer dafür fertiggestellten Gasvolumenmeßapparatur erhalten (Abbildung E-1). In einem Glasrohr werden zwischen 10 mg und 25 mg der Pro-

Abbildung E-1
Gasvolumenmeßapparatur

ben eingewogen. Nachdem die Apparatur bis auf eine Öffnung durch die Glaskapillare gut verschlossen wurde, zerstört man durch Zutropfen einer 1m wäßrigen Cyanidlösung den Zinkkäfig. Dadurch wird das eingebaute Gas freigesetzt. Die freiwerdenede Gasmenge berechnet man aus der Strecke, die ein Quecksilbertropfen in einer dünnen Kapillare nach abgeschlossener Zersetzung zurückgelegt hat. Zur exakten Berechnung ist es notwendig, eine Eichkurve aufzustellen. In dieser Arbeit wurden dazu bereits gut charakterisierte Käfigeinschlußverbindungen ausgewählt.
Anhand des ermittelten Kohlenwasserstoffgehalts kann davon ausgegangen werden, daß mindestens 90% der Käfige besetzt sind. Der Gehalt an Zink liegt außer beim Methanquadratat über den berechneten Werten. Dazu muß berücksichtigt werden, daß die Verbindungen ausgehend von dem

kettenförmigen $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ hergestellt wurden. Es könnte sein, daß die Umwandlung der Ketten- in die Käfigverbindung zum Teil so rasch geht, daß nicht alle Käfige aufgefüllt werden.
Eine direkte Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Sauerstoffclathrate war mit dieser Anordnung nicht möglich. Es wurden zu niedrige, nicht reproduzierbare Werte gefunden. Offenbar spielt die Löslichkeit des Sauerstoffs in der verwendeten Cyanidlösung eine Rolle.

E.II.4. Röntgenographische Daten

Von den Proben wurden Guinieraufnahmen mit Silicium als Eichsubstanz angefertigt. Die ermittelten Reflexe wurden mit Hilfe des Programms " PULVERS " (14) zugeordnet. Mit Ausnahme des Manganclathrats mit Sauerstoff konnten alle Verbindungen kubisch indiziert werden. Der Mangankäfig entsprach dem triklinen Kristallsystem. Zur Verfeinerung der Gitterkonstanten wurden nur die Reflexe nach der ersten Siliciumeichlinie verwendet. Mit den so ermittelten Achsen und Winkeln konnten die restlichen Reflexe auch indiziert werden.
In den Tabellen E-5 und E-6 sind die berechneten Daten zusammengefaßt. In den Klammern sind die Standardabweichungen angegeben. Die einzelnen Pulverdiagramme sind im Anhang in den Tabellen N-1 bis N-4 und N-7 bis N-10 zu finden.

Tabelle E-5

Gitterkonstanten der Käfigverbindungen mit Sauerstoff

M	Achsen (pm)	Winkel (grd)
Mn	a= 830.0 (6)	α= 89.7
	b= 822.2 (5)	β= 91.1
	c= 828.2 (6)	γ= 90.5
Co	a= b= c= 1625.4 (9)	$\alpha = \beta = \gamma$= 90.0
Ni	a= b= c= 1612.2 (7)	$\alpha = \beta = \gamma$= 90.0
Zn	a= b= c= 1627.3 (5)	$\alpha = \beta = \gamma$= 90.0

Tabelle E-6

Gitterkonstanten der Käfigverbindungen mit Kohlenwasserstoffen

KW	Achsen (pm)	Winkel (grd)
CH_4	a= b= c= 1627.1 (7)	$\alpha = \beta = \gamma$= 90.0
C_2H_4	a= b= c= 1627.6 (6)	$\alpha = \beta = \gamma$= 90.0
C_2H_6	a= b= c= 1628.1 (6)	$\alpha = \beta = \gamma$= 90.0
C_3H_8	a= b= c= 1628.1 (8)	$\alpha = \beta = \gamma$= 90.0

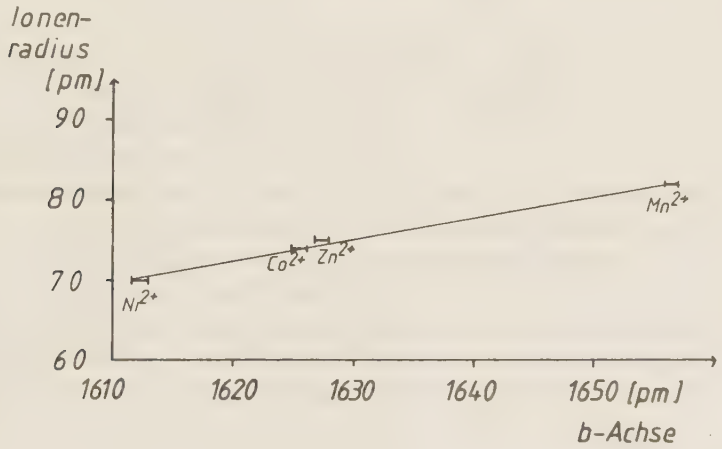
E.II.5. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Die angebotenen Gastmoleküle Sauerstoff, Methan, Ethylen, Ethan und Propan konnten in den Hohlräumen der Wirtsgitter nachgewiesen werden.

Die Größe der ermittelten Gitterkonstanten hängt sowohl mit dem Ionenradius des zweiwertigen Kations als auch mit dem Volumen der eingebauten Moleküle zusammen. In den Abbildungen E-2 und E-3 sind die erhaltenen Achsen gegen die Ionenradien der eingesetzten Übergangsmetalle in den Sauerstoffclathraten bzw. gegen die Molekülvolumina der Kohlenwasserstoffclathrate aufgetragen.Bei dem Mangan- Sauerstoff-Clathrat muß hierzu die Achse verdoppelt werden, damit Vergleiche angestellt werden können. Die angegebenen Ionenradien beziehen sich auf high-spin-Komplexe (15).

Abbildung E-2

Abhängigkeit der b-Achse vom Ionenradius der Übergangsmetallkationen in den Sauerstoffclathraten

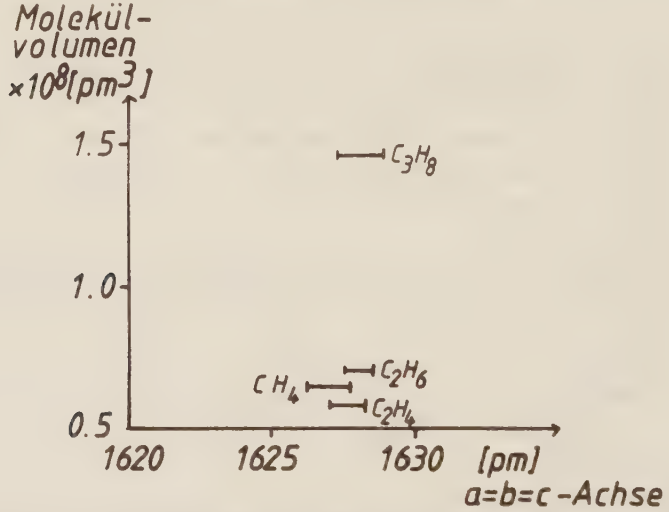


Die Balken schließen die berechnete Standardabweichung der Achsen ein.

Es wird deutlich, daß ein Ansteigen des Ionenradius ein Verlängern der Gitterachsen mit sich bringt. Das Co^{2+} und Zn^{2+} haben sehr ähnliche Achsen. Die Nickel- und Mangankäfige sind entsprechend ihren Ionenradien die kleinsten bzw. größten.

Abbildung E-3

Abhängigkeit der Achsen vom Volumen der eingeschlossenen Moleküle in den Kohlenwasserstoffclathraten



Die Balken schließen die ermittelten Standardabweichungen ein. Die Berechnung der Molekülvolumina wird in Kapitel G.I.1. ausführlich erläutert.

Die Gitterkonstanten der Kohlenwasserstoffclathrate sind innerhalb der Fehlergrenzen recht ähnlich. Selbst die Achsen der Propanverbindung, des größten hier verwendeten Gastmoleküls, sind nicht deutlich länger als die anderen.

E.III. Xenon/Krypton- Gemische als Gastmoleküle

E.III.1. Einführende Betrachtungen

Die Xenon- und Kryptonclathrate sind bereits ausführlich beschrieben (5) (13). Ihre Hohlräume sind jeweils mit einem Gasatom besetzt. Beide Verbindungen haben eine kubische Struktur. Die ermittelten Gitterkonstanten betragen für $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot Xe$ a= b= c= 1625.5 (6) pm $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ und für $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot Kr$ a= b= c= 1627.0 (6) pm $\alpha = \beta = \gamma = 90°$; sind also innerhalb der Fehlergrenze gleich. Über die Selektivität der Käfigeinschlußverbindungen konnte bisher noch keine Aussage getroffen werden. Es lag daher nahe, die Substanzen bezüglich dieser Eigenschaft zu untersuchen.

Die Proben wurden über die Festkörperreaktion hergestellt. Dabei wurden von 0.4991 g bzw. 0.4925 g $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ ausgegangen. Anstatt des reinen Gases wurde lediglich ein Gasgemisch verwendet. Als Gesamtdruck im Autoklaven, der ein Innenvolumen von etwa $2.5 \cdot 10^{-5}$ m^3 besitzt, wurde willkürlich 15 bar gewählt. Die beiden Gase wurden in zwei unterschiedlichen Verhältnissen eingesetzt: Xenon : Krypton = 1 : 2 und Xenon : Krypton = 2 : 1. Das geschah, indem Xenon mit 5 bar und Krypton mit 10 bar bzw. umgekehrt in den Autoklaven gefüllt wurden. Wenn man annimmt, daß Xenon und Krypton in dem gleichen Verhältnis eingebaut werden, wie sie im Reaktionsautoklaven vorliegen, und daß jeder Hohlraum mit einem Gasmolekül besetzt ist, lauten die theoretischen Summenformeln $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot Xe_{0.33}Kr_{0.67}$ und $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot Xe_{0.67}Kr_{0.33}$.

E.III.2. Röntgenographische Daten

Beide Verbindungen wurden mit Hilfe von Guinieraufnahmen untersucht. Als Eichsubstanz diente Silicium. Alle beobachteten Reflexe (Xe/Kr = 1/2: 32 Reflexe und Xe/Kr = 2/1: 34 Reflexe) konnten kubisch mit dem Programm " PULVERS " (14) indiziert werden. Die Indizierung wurde so vorge-

genommen, wie unter E.II.4. beschrieben ist. In Tabelle E-7 sind die Daten aufgelistet (Pulverdiagramme: siehe Anhang Tabellen N-5 und N-6). Die Klammern bedeuten die Standardabweichungen.

Tabelle E-7

Gitterkonstanten der Xenon/Krypton- Clathrate

Xe : Kr eingesetzt	Achsen (pm)	Winkel (grd)
1 : 2	a= b= c= 1627.1 (6)	$\alpha = \beta = \gamma = 90.0$
2 : 1	a= b= c= 1627.0 (3)	$\alpha = \beta = \gamma = 90.0$

Die ermittelten Gitterkonstanten der beiden Proben sind innerhalb der Fehlergrenze gleich. Ebenso weichen sie nur wenig von den Achsen und Winkeln der Clathrate mit den reinen Gasen ab.

E.III.3. Elementaranalyse

Die Tabelle E-8 faßt die analytischen Daten zusammen.

Tabelle E-8

Analytische Daten der Xenon/Krypton- Clathrate

Xe : Kr eingesetzt	berechnet		experimentell	
	C	H	C	H
1 : 2	19.15%	1.61%	20.14%	2.07%
2 : 1	18.90%	1.59%	20.20%	1.46%

Die experimentellen C- und H- Werte müssen mit Einschränkungen betrachtet werden, da das Zink wegen seiner Flüchtigkeit bei der analytischen Bestimmung stört.

Die Menge und das Verhältnis der eingebauten Gase konnte auf diese Weise nicht ermittelt werden. Hierzu wurden massenspektroskopische Untersuchungen durchgeführt (siehe E.III.4.).

E.III.4. Massenspektrum

Die Präparate mußten für die massenspektroskopischen Untersuchungen thermisch zersetzt werden, um das eingeschlossene Gas freizusetzen. Dies erfolgte bei 220 °C in einem durch einen Young- Hahn verschlossenen Rohr.

Für die genaue Bestimmung des Xenon/Krypton- Verhältnisses in den Proben war es notwendig, verschiedene Eichmischungen herzustellen. Folgende Gemische wurden eingsetzt: Xenon : Krypton = 1 : 3, Xenon : Krypton = 1 : 1 und Xenon : Krypton = 3 : 1. Hierzu wurde in einem Autoklaven das Mischungsverhältnis eingebracht. Daraus wurde ein zuvor evakuierter, mit einem Young- Hahn zu verschließender 100 ml- Rundkolben gefüllt.

E.III.4.1. Reproduzierbarkeit

E.III.4.1.1. Fehlerbetrachtung

Um über die Meßgenauigkeit Aussagen treffen zu können, wurde von jeweils zwei Eichmischungen bzw. einer Eichmischung und einer Probe der Quotient Q aus den Peakhöhen gleicher Massenzahlen gebildet. Dieser sollte für eine Gassorte konstant sein; es sei denn, daß sich Isotope in den Käfigen der Probe angereichert haben.
In der Tabelle E-9 sind die verschiedenen Quotienten Q und deren Standardabweichungen zusammengestellt. Dabei bedeuten die Symbole folgendes:

I : Eichmischung Xenon : Krypton $\approx$ 3 : 1
II : Eichmischung Xenon : Krypton $\approx$ 1 : 3
III: Eichmischung Xenon : Krypton $\approx$ 1 : 1

PrI : Probe I Xenon : Krypton = 1 : 2
PrII: Probe II Xenon : Krypton = 2 : 1

Für Krypton standen fünf und für Xenon sieben Massenzahlen zur Verfügung.

Tabelle E-9
Zusammenstellung der Werte für Q und dessen Standardabweichung; getrennt für Xenon und Krypton

	Xenon		Krypton	
	Q	Standardabweichung	Q	Standardabweichung
II/I	0.425	$\pm$ 0.005	0.347	$\pm$ 0.003
III/I	0.676	$\pm$ 0.009	0.180	$\pm$ 0.001
II/III	0.676	$\pm$ 0.009	0.193	$\pm$ 0.001
I/PrI	0.110	$\pm$ 0.002	0.562	$\pm$ 0.003
II/PrI	0.465	$\pm$ 0.007	0.195	$\pm$ 0.003
III/PrI	0.688	$\pm$ 0.007	0.101	$\pm$ 0.001
I/PrII	0.253	$\pm$ 0.006	0.363	$\pm$ 0.005
II/PrII	0.108	$\pm$ 0.003	0.126	$\pm$ 0.002
III/PrII	0.159	$\pm$ 0.003	0.653	$\pm$ 0.009

Die Standardabweichungen der Quotienten Q sind nicht größer als 3%.

E.III.4.1.2. Absolutgehalt der Eichmischungen

Die Zufuhrmenge der einzelnen Gaskomponenten zur Herstellung der Gemische konnte nur über ein Manometer geregelt werden. Diese Methode ist relativ ungenau. Mit Hilfe der massenspektroskopischen Untersuchungen war es möglich, die tatsächliche Zusammensetzung der Eichmischungen festzustellen.
Zur Auswertung der Massenspektren wurde für jedes Eichgemisch der Term A gebildet.

$$A = \frac{\sum Xe}{\sum Xe + \sum Kr}$$

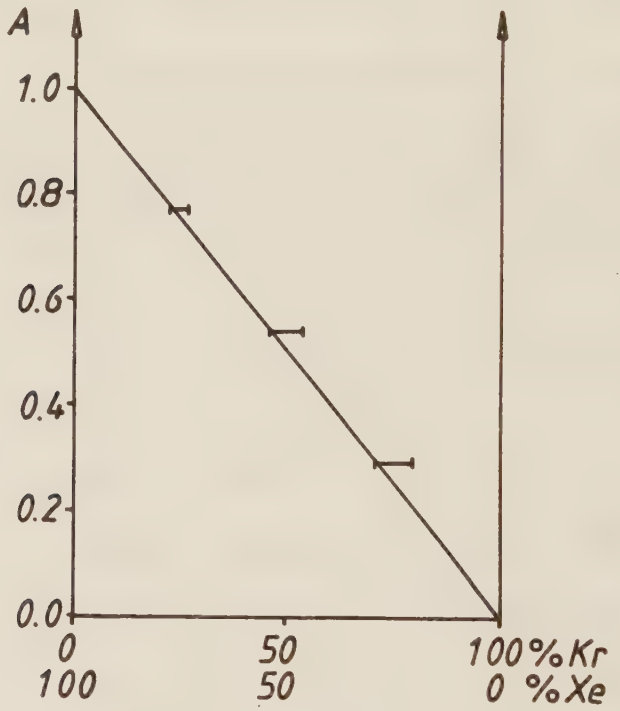
Dazu wurde die Summe über die Höhe aller Peaks einer Gaskomponente gebildet.
Tabelle E-10 zeigt die erhaltenen Werte für A.

Tabelle E-10
Bestimmung des Absolutgehalts der Eichmischungen

Xe : Kr	A
1 : 3	0.292
1 : 1	0.540
3 : 1	0.771

In der Abbildung E-4 wurde der Term A gegen den eingesetzten Xenongehalt aufgetragen. Die Balken bedeuten die Standardabweichung.

Abbildung E-4
Vergleich der eingesetzten und der tatsächlichen Zusammensetzung der Gasgemische



Die tatsächliche Gaszusammensetzung weicht von der eingesetzten maximal um 4% ab, wobei die Fehlergrenze mit zunehmenden Xenongehalt kleiner wird. Allerdings sieht man, daß eine ideale Gerade noch innerhalb der beobachteten Standardabweichung liegt. Das läßt zu, die Zusammensetzung des eingeschlossenen Gasgemischs in den Proben mit dieser Geraden zu bestimmen.

E.III.4.2. Xenon- und Kryptongehalt in den Proben

Aus den Massenspektren der Proben läßt sich ebenfalls der Term A errechnen. Für die beiden Präparate ergeben sich folgende Werte:
Xenon/Krypton = 1/2 im Ausgangsgemisch: A = 0.633 im Clathrat
Xenon/Krypton = 2/1 im Ausgangsgemisch: A = 0.825 im Clathrat
Diese Werte entsprechen direkt dem Xenongehalt im Clathrat, da für die Eichgemische zwischen eingesetztem und tatsächlichem Xenon/Krypton- Verhältnis eine ideale lineare Beziehung besteht (Abbildung E-4).
In der Tabelle E-11 sind die Ergebnisse zusammengestellt und mit dem eingesetzten Gasverhältnis verglichen.

Tabelle E-11
Zusammenstellung des Xenon- und Kryptongehalts in den Proben

eingesetztes Xenon/Krypton-Verhältnis Xe : Kr	tatsächliches Xenon/Krypton-Verhältnis in den Proben Xe : Kr
33.0% : 67.0%	63.3% : 36.7%
67.0% : 33.0%	82.5% : 17.5%

Man erkennt, daß in beiden Proben eine Anreicherung von Xenon stattgefunden hat.

E.III.5. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Für den unterschiedlichen Einbau von Xenon und Krypton in die Clathrate läßt sich ein Faktor q berechnen.

$$q = \frac{\left(\frac{Xe}{Kr}\right)_{Probe}}{\left(\frac{Xe}{Kr}\right)_{Ausgang}}$$

Der Faktor q beträgt für Xe : Kr = 1 : 2 3.50 und für Xe : Kr = 2 : 1 2.32. Dies macht deutlich, daß Xenon sich in den Käfigen der Proben angereichert hat.
Eine Auftrennung innerhalb der Xenon- und Krypton- Isotope konnte nicht festgestellt werden.
Die gemachten Beobachtungen mögen zwei Ursachen haben. Das Xenonatom und das Kryptonatom unterscheiden sich unter anderem in ihrem Volumen, wobei Xenon das größere besitzt. Das heißt, daß beim Einschluß von Xenon die Käfige besser ausgefüllt sind. Es ist anzunehmen, daß die Stabilität der Clathrate mit zunehmender Hohlraumerfüllung ansteigt.

Außerdem muß die van- der- Waals- Wechselwirkung zwischen den Gastmolekülen und den Käfigwänden berücksichtigt werden. Diese nimmt mit Erhöhung der Gesamtelektronenzahl der Teilchen zu. Das bedeutet, Xenon tritt in stärkere Wechselwirkungen mit dem Wirtsgitter als Krypton.

F. Käfigeinschlußverbindungen mit organischen Substanzen als Gastmolekülen

F.I. Einführende Betrachtungen

Die folgende Tabelle F-1 soll einen Überblick über die bekannten Käfigeinschlußverbindungen der allgemeinen Formel $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G$ (M= Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}; G= organisches Gastmolekül) geben.

Tabelle F-1

Bekannte Käfigeinschlußverbindungen mit organischen Gastmolekülen

M^{2+}	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4	Cl_2CHCH_3	$Cl_2CHCH_2CH_3$	$CHBr_3$	CH_3NO_2
Mn	+	+	+				+
Fe	+	+	+				+
Co	+	+	+				+
Ni	+	+	+				+
Cu	+						+
Zn	+	+	+	+	+	+	+

Fortsetzung von Tabelle F-1

M^{2+}	$(CH_3)_3CCN$	$Cl(CH_2)_2Cl$	Cl_3CCH_3	$ClHCCCl_2$	Cl_3CCN
Mn	x	x	x		x
Fe	x	x	x		x
Co	x	x	x		x
Ni	x	x	x		x
Zn	x	x	x	x	x

Fortsetzung von Tabelle F-1

M^{2+}	CH_3OH	C_2H_5OH	$n\text{-}C_3H_7OH$	$(CH_3)_2CHOH$	$(CH_3)_3COH$
Mn	o	o	o	+	+
Fe	o	o	o	+	+
Co	o	o	o	+	+
Ni	o	o	o	+	+
Cu		o			
Zn	+	+	o	+	+

Fortsetzung von Tabelle F-1

M^{2+}	$HO(CH_2)_2OH$	$HO(CH_2)_4OH$	$C_2H_5NO_2$	$C_3H_7NO_2$	$CH_3CH(NO_2)CH_3$
Mn			o	o	o
Fe			o	o	o
Co			o	o	o
Ni			o		
Zn	+	+	o	o	o

Fortsetzung von Tabelle F-1

M^{2+}	CH_3CN	C_2H_5CN	$(CH_3)_2CHCN$	CH_3COOH	$(CH_3)_2CO$
Mn	+	o	o	+	+
Fe	+	o	o	+	+
Co	+	o		+	+
Ni	+	o		+	+
Zn	+	o		+	+

Fortsetzung von Tabelle F-1

M^{2+}	Tetrahydro-furan	Dioxan	Benzol	CH_2J_2
Mn			o	
Fe			o	
Co			o	
Ni			o	
Zn	+	+	o	*

\+ Doktorarbeit Riegler (5)

x Diplomarbeit Alt (13)

o Böhme/Weiß/Alt

* vorliegende Arbeit

F.II. Analytische Daten

F.II.1. Elementaranalyse

Von allen Käfigeinschlußverbindungen wurden C-, H-, N- bzw. Cl- Analysen angefertigt. Teilweise wurde auch der Metallgehalt bestimmt.
Zur Chlorbestimmung wurden die Präparate in einer Wurzschmitt- Bombe (16) aufgeschlossen. Bei dieser Methode wird die Analysensubstanz mit Natriumperoxid und Ethylenglykol als Zündhilfe in einer Nickelbombe explosionsartig umgesetzt, wobei das enthaltene Chlor als Chlorid vom Natrium quantitativ gebunden wird. Nach dem Herauswaschen des Chlorids mit Wasser titriert man die Lösung potentiometrisch mit einer 0.01m Silbernitratlösung. Die Tabellen F-2 bis F-17 vergleichen die berechneten mit den experimentellen Analysenwerten. Für die theoretische Berechnung wurde angenommen, daß jeweils ein Gastmolekül (=G) pro Käfig gebunden ist, also die allgemeine Formel $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G$ vorliegt.

Um die Analysenergebnisse besser verstehen zu können, muß folgendes festgehalten werden: Bei der Darstellung der Käeinschlußverbindungen könnten insgesamt fünf verschiedene Verbindungen entstehen. Die eine davon ist die gewünschte Käfigeinschlußverbindung $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G_x$ mit $x \leq 1.0$. Zusätzlich können aber noch drei andere Käfigverbindungen beigemengt sein. Dies sind der " leere " Käfig $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$, der Käfig mit Wassermolekülen in den Hohlräumen $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot H_2O$ und das Clathrat, das sowohl ein Gastmolekül als auch ein Wassermolekül eingeschlossen hat $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G \cdot H_2O$. Die letzte Möglichkeit sollte vor allem dann berücksichtigt werden, wenn die Gastmoleküle ein Wassermolekül entweder über Wasserstoffbrückenbindungen oder über eine chemische Bindung festhalten können.
Zu den Käfigverbindungen kann auch das kettenförmige Quadratat $MC_4O_4 \cdot 4H_2O$ beigemengt sein.

Die Verunreinigungen mit dem " leeren " Käfig und mit der Kettenverbindung traten am häufigsten auf. Die Tabelle F-2 gibt deshalb die berechneten C-, H- und M- Gehalte des " leeren " Käfigs und der kettenförmigen Verbindung wieder.

Tabelle F-2

Berechnete Elementaranalysen der " leeren " Käfigverbindungen $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$ und der Kettenverbindungen $MC_4O_4 \cdot 4H_2O$

M^{2+}	$(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$			$MC_4O_4 \cdot 4H_2O$		
	C	H	M	C	H	M
Mn	23.67%	1.99%	27.06%	20.10%	3.37%	22.99%
Fe	23.56%	1.98%	28.89%	20.02%	3.36%	23.27%
Co	23.21%	1.95%	28.47%	19.77%	3.32%	24.25%
Ni	23.24%	1.95%	28.39%	19.79%	3.32%	24.18%
Zn	22.51%	1.89%	30.63%	19.26%	3.23%	26.21%

Ein deutliches Erkennungszeichen für die Beimengung der Kettenverbindung sind der hohe H- und niedrige M- Gehalt. Für den " leeren " Käfig sind der niedrige H- und hohe M- Gehalt charakteristisch.

Zu der eventuellen Bildung verschiedener Verbindungen kommt die Möglichkeit hinzu, daß in der Gerüststruktur der Käfigeinschlußverbindungen Baufehler auftreten. Diese können unterschiedlicher Art sein. Als ein relativ einfacher Defekt der Käfigstruktur könnte man sich vorstellen, wenn Quadratatdianionen, die die Hohlräume voneinander trennen, fehlen würden. Dies hätte zur Folge, daß aus üblicherweise zwei Hohlräumen durch Wegfallen eines Quadratatdianions ein Käfig von mindestens doppelter Größe entsteht. Das Volumen des " neuen " Käfigs ist deshalb mehr als doppelt so groß, da zu dem Volumen der beiden ursprünglichen Hohlräume noch das Volumen des fehlenden Quadratatdianions hinzukommt.

Es bestehen noch weitere Möglichkeiten dieser Art, " größere " Käfige zu bilden. Durch den Mangel an vier bzw. zwölf Quadratatdianionen pro Elementarzelle können Hohlräume entstehen, die mindestens viermal bzw. achtmal so groß sind wie die Käfige in fehlerlosen Clathraten. Im letzten Fall würde das bedeuten, daß aus den ursprünglich acht Käfigen ein Käfig pro Elementarzelle entstanden ist. In solchen " vergrößerten " Hohlräumen könnten sich dann mehr als ein Gastmolekül aufhalten.
Durch derartige Gitterdefekte entstehen freie Koordinationsstellen am Metallatom. Diese könnten durch Wassermoleküle abgesättigt werden.
Es wird deutlich, daß die analytischen Daten sich hier ändern müssen. Dies sollte in der Weise geschehen, daß im Vergleich mit den fehlerlosen, voll aufgefüllten Clathraten der C- Gehalt abnimmt und der H- und M- Gehalt zunehmen. Es ist nicht möglich, nur mit Hilfe der Elementaranalyse zwischen den hier angesprochenen Verbindungen und den Gerüstdefekten zu unterscheiden. Es müssen zusätzlich die Ergebnisse der röntgenographischen, thermogravimetrischen und massenspektroskopischen Untersuchungen herangezogen werden.

Tabelle F-3

Elementaranalyse der Clathrate mit 1.2.- Dichlorethan als Gastmolekül

M^{2+}	berechnet			experimentell		
	C	H	Cl	C	H	Cl
Mn	23.75%	2.28%	10.06%	23.90%	2.43%	10.43%
Fe	23.66%	2.27%	9.98%	23.33%	2.24%	10.12%
Co	23.35%	2.24%	9.85%	23.34%	2.38%	8.69%
Ni	23.38%	2.24%	9.86%	23.21%	2.09%	7.00%
Zn	22.75%	2.18%	9.59%	22.92%	2.20%	9.50%

Wenn man im Falle des Einbaus von 1.2.- Dichlorethan von der Nickelverbindung absieht, kann man sagen, daß in jedem Käfig ein Gastmolekül eingeschlossen ist. Die zu geringen Cl- Gehalte der Nickelverbindungen könnten zweierlei Ursachen haben: a) Es wäre möglich, daß wegen der kleinen Gitterkonstanten in der Nickelverbindung unter den gewählten, experimentellen Bedingungen nicht mehr jeder Käfig ein 1.2.-Dichlorethanmolekül enthält (etwa 29% " leere " Käfige). b) Es könnte sein, daß bei der Fällungsreaktion die kettenförmige Verbindung $NiC_4O_4 \cdot 4H_2O$ entstanden ist. Das Verhalten beim thermischen Abbau spricht für diese Annahme. Mit der Deutung b) weniger vereinbar ist, daß der gefundene H- Gehalt zu niedrig ist.

Tabelle F-4

Elementaranalyse der Clathrate mit 1.1.1.- Trichlorethan als Gastmolekül

M^{2+}	berechnet			experimentell		
	C	H	Cl	C	H	Cl
Mn	22.68%	2.04%	14.35%	24.11%	2.17%	8.59%
Fe	22.60%	2.03%	14.29%	23.80%	2.29%	11.72%
Co	22.32%	2.01%	14.12%	21.52%	2.29%	6.76%
Ni	22.34%	2.01%	14.13%	26.94%	2.85%	6.37%
Zn	21.76%	1.96%	13.76%	23.25%	2.16%	7.68%

Beim Einschluß des 1.1.1.- Trichlorethans sind in allen Fällen die Käfige unvollständig aufgefüllt. Die Chloranalysen weisen darauf hin, daß neben den besetzten auch leere Hohlräume vorliegen. Beim Manganclathrat ist der Gehalt an aufgefüllten Käfigen 60%, beim Eisenclathrat 82%, beim Kobaltclathrat 48% und beim Zinkclathrat 56%. Die Nickelverbindung ist auch hier eine Ausnahme, da die Analysendaten weder durch eine Beimengung von Kettenverbindung noch durch die Existenz von leeren Käfigen erklärt werden können. Der thermische Abbau zeigt allerdings deutlich die Anwesenheit des $NiC_4O_4 \cdot 4H_2O$ (Abbildung H-6).

Tabelle F-5

Elementaranalyse der Clathrate mit tert.Butyronitril als Gastmolekül

M^{2+}	berechnet			experimentell		
	C	H	N	C	H	N
Mn	29.50%	3.10%	2.02%	27.15%	2.68%	1.25%
Fe	29.38%	3.05%	2.02%	26.34%	2.52%	1.04%
Co	29.00%	3.01%	1.99%	25.51%	2.64%	1.21%
Ni	29.03%	3.01%	1.99%	22.77%	2.62%	0.56%
Zn	28.23%	2.93%	1.94%	25.73%	2.78%	1.12%

Das Molekülvolumen von tert.Butyronitril ist um 1% größer als das von 1.1.1.- Trichlorethan. Es ist verständlich, daß auch hier der Einschluß nicht vollständig erfolgte. Bei den Mangan-, Eisen- und Kobaltverbindungen muß aufgrund des experimentellen N- Gehalts angenommen werden, daß 62%, 51% bzw. 61% der Hohlräume mit Gastmolekülen aufgefüllt sind. Geht man davon aus, daß der Rest der Käfige jeweils ein Wassermolekül enthält, ergeben sich folgende berechneten C- und H- Gehalte: für Mn C 27.18% H 2.77%; für Fe C 26.35% H 2.67%; für Co C 26.63% H 2.71%. Beim Zinkquadratat würden etwa 42% der Käfige von Wassermolekülen besetzt (C 25.71% H 2.61%) sein. Beim Nickel sind aufgrund des N- Gehalts 72% aller Käfige unbesetzt. Trotz des zu niedrigen H- Gehalts muß angenommen werden, daß ein erheblicher Anteil an Kettenverbindung beigemengt ist (Abbildung H-7).

Tabelle F-6

Elementaranalyse der Clathrate mit Trichloracetonitril als Gastmolekül

M^{2+}	berechnet				experimentell			
	C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
Mn	22.32%	1.61%	1.86%	14.12%	22.23%	1.58%	1.53%	11.18%
Fe	22.24%	1.60%	1.85%	14.07%	22.69%	1.78%	1.35%	10.00%
Co	21.97%	1.58%	1.83%	13.90%	22.36%	2.07%	1.18%	7.82%
Ni	21.99%	1.58%	1.83%	13.91%	20.88%	2.68%	0.46%	2.74%
Zn	21.43%	1.54%	1.79%	13.55%	21.47%	1.73%	1.17%	8.44%

Das Trichloracetonitril wurde nicht vollständig eingebaut. Beim Mangansalz kann man davon ausgehen, daß 82%, beim Eisensalz 73%, beim Kobaltsalz 65%, beim Nickelsalz 25% und beim Zinksalz 65% der Käfige aufgefüllt sind. Wie oben schon beschrieben wurde, ist auch hier anzunehmen, daß das Nickelquadratat mit der Kettenverbindung $NiC_4O_4 \cdot 4H_2O$ verunreinigt ist. In den anderen Clathraten sind wahrscheinlich Hohlräume unbesetzt geblieben. Im vorliegenden Fall geht die Käfigauffüllung sehr schön parallel mit den Gitterkonstanten der " leeren " Käfige (siehe F-18). Bei oktaedrisch koordiniertem Nickel führt die Excess- Ligandenfeldstabilisierungsenergie zur Kontraktion der Käfige.

Tabelle F-7

Elementaranalyse aus dem Versuch, das Zinkclathrat mit Trichlorethen als Gastmolekül herzustellen

M^{2+}	berechnet			experimentell		
	C	H	Cl	C	H	Cl
Zn	21.79%	1.70%	13.78%	22.43%	2.03%	0.00%

Das Trichlorethen konnte im Zinkquadratat nicht nachgewiesen werden.
Nimmt man an, daß sich ein Wassermolekül in jedem Käfig befindet, erhält man folgende C- und H- Gehalte: C 21.89% H 2.14%. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Tabelle F-8

Elementaranalyse der Clathrate mit 1- Nitropropan als Gastmolekül

M^{2+}	berechnet		experimentell	
	N	M	N	M
Mn	2.01%	23.61%	1.61%	23.15%
Fe	2.00%	23.90%	0.00%	23.80%
Co	1.97%	24.80%	0.03%	25.06%
Zn	1.92%	26.89%	0.00%	27.08%

Tabelle F-9

Elementaranalyse der Clathrate mit 2- Nitropropan als Gastmolekül

M^{2+}	berechnet		experimentell	
	N	M	N	M
Mn	2.01%	23.61%	1.64%	22.79%
Fe	2.00%	23.90%	1.57%	23.83%
Co	1.97%	24.80%	1.56%	24.97%
Zn	1.92%	26.89%	1.46%	28.47%

Beim Vergleich der Tabelle F-8 mit F-9 erkennt man deutliche Unterschiede der erhaltenen Stickstoffwerte. Offensichtlich verhalten sich die beiden Konstitutionsisomeren des Nitropropans beim Einbau in die Clathrate nicht gleich. Es spielen sterische Effekte eine Rolle.

Das 1- Nitropropan wurde in die Käfige des Manganquadratats noch teilweise eingeschlossen. Aufgrund des Stickstoffwertes müssen etwa 80% der Hohlräume aufgefüllt sein. In den anderen Clathraten konnte das 1- Nitropropan nicht nachgewiesen werden. Es ist zum Teil die entsprechende Kettenverbindung entstanden(siehe F.II.2.).
Im Gegensatz dazu wird das 2-Nitropropan in alle Clathrate der eingesetzten Übergangsmetalle eingeschlossen. Allerdings wird bei keiner Einschlußverbindung der theoretische Stickstoffwert erreicht. Das heißt, die Hohlräume sind nicht vollständig besetzt.

Nach den ermittelten Stickstoffgehalten nimmt der Einschluß von der Mangan- zur Zinkverbindung hin ab. Beim Mangan sind 82%, beim Eisen 79%, beim Kobalt 79% und beim Zink 76% der Käfige aufgefüllt.
Auch hier muß wieder auf die begrenzte Genauigkeit der Analysenwerte hingewiesen werden. Sie hat in allen Fällen zwei Ursachen: a) Die Käfige können in unterschiedlichem Ausmaß aufgefüllt werden.
b) Bei der Darstellung kann die Bildung der Kettenverbindung $MC_4O_4 \cdot 4H_2O$ konkurrieren.
Eine Unterscheidung zwischen dem Beitrag von a) und b) ist nur über den thermogravimetrischen Abbau auf einfache Weise möglich.

Tabelle F-10

Elementaranalyse der Clathrate mit Propionitril als Gastmolekül

M^{2+}	berechnet				experimentell			
	C	H	N	M	C	H	N	M
Mn	27.13%	2.58%	2.11%	24.82%	27.48%	2.73%	2.09%	24.51%
Fe	27.02%	2.57%	2.10%	25.12%	26.92%	2.67%	1.93%	24.25%
Co	26.65%	2.53%	2.07%	26.05%	26.15%	2.32%	1.77%	25.82%
Ni	26.68%	2.54%	2.07%	26.08%	25.39%	2.41%	1.65%	25.33%
Zn	25.91%	2.46%	2.01%	28.20%	26.12%	2.67%	1.59%	29.64%

Das Propionitril wurde in allen Fällen eingebaut. Allerdings erfolgte der Einschluß außer beim Manganquadratat nicht vollständig. Zur Zinkverbindung hin wird die Differenz zwischen dem berechneten und dem experimentellen Stickstoffgehalt größer. Das bedeutet, daß die Anzahl der besetzten Käfige abnimmt.
Bezogen auf den Stickstoffgehalt liegen beim Eisen 92%, beim Kobalt 86%, beim Nickel 80% und beim Zink 79% aufgefüllte Käfige vor.

Tabelle F-11

Elementaranalyse der Clathrate mit Isobutyronitril als Gastmolekül

M^{2+}	berechnet				experimentell			
	C	H	N	M	C	H	N	M
Mn	28.34%	2.82%	2.07%	24.31%	29.52%	3.10%	1.59%	24.69%
Fe	28.22%	2.81%	2.06%	24.60%	27.01%	2.59%	1.53%	24.50%

Anhand des Stickstoffwertes sieht man, daß das Isobutyronitril in den Mangan- und Eisenclathraten eingeschlossen werden konnte. Allerdings sind nur etwa drei Viertel aller Hohlräume besetzt. Die Kobalt-, Nickel- und Zinkverbindungen enthalten kein Isobutyronitril in ihren Käfigen (N- Gehalte: Co ber.: 2.03% exp.: 0.09%; Ni ber.: 2.03% exp.: 0.05%; Zn ber.: 1.97% exp.: 0.08%).

Tabelle F-12

Elementaranalyse der Clathrate mit Nitroethan als Gastmolekül

M^{2+}	berechnet				experimentell			
	C	H	N	M	C	H	N	M
Mn	24.58%	2.51%	2.05%	24.09%	24.87%	2.58%	1.97%	24.08%
Fe	24.48%	2.50%	2.04%	24.39%	24.24%	2.47%	1.86%	21.99%
Co	24.16%	2.46%	2.01%	25.40%	23.70%	2.38%	2.17%	25.28%
Ni	24.18%	2.46%	2.01%	25.33%	23.65%	2.63%	1.85%	23.35%
Zn	23.50%	2.40%	1.96%	27.42%	23.79%	2.31%	1.50%	28.62%

Nitroethan wurde in die Clathrate eingebaut, wobei der Anteil an aufgefüllten Käfigen vom Mangan- zum Zinkquadratat hin abnimmt. Beim Mangan sind 96%, beim Eisen 91%, beim Nickel 92% und beim Zink 77% der Käfige besetzt. Der zu hohe N- Gehalt des Kobaltclathrats ist eindeutig nicht zu erklären.
Im Falle des Nickels ist vermutlich die Kettenverbindung (zu niedriger M- und zu hoher H-Gehalt) beigemengt.

Tabelle F-13

Elementaranalyse der Clathrate mit Methanol als Gastmolekül

M^{2+}	berechnet			experimentell		
	C	H	M	C	H	M
Mn	24.36%	2.52%	25.71%	24.30%	2.23%	24.90%
Fe	25.52%	2.51%	26.02%	24.37%	2.13%	24.66%
Co	23.91%	2.47%	27.07%	23.76%	2.26%	26.34%
Ni	23.93%	2.47%	27.00%	23.59%	2.40%	26.59%

Tabelle F-14

Elementaranalyse der Clathrate mit Ethanol als Gastmolekül

M^{2+}	berechnet			experimentell		
	C	H	M	C	H	M
Mn	25.67%	2.77%	25.16%	26.46%	2.77%	25.16%
Fe	25.56%	2.76%	25.46%	25.32%	2.83%	25.32%
Co	25.21%	2.72%	26.50%	25.12%	3.02%	25.15%
Ni	25.23%	2.72%	26.43%	24.26%	2.98%	25.73%
Cu	24.70%	2.64%	28.00%	24.78%	2.49%	---

Tabelle F-15

Elementaranalyse der Clathrate mit n- Propanol als Gastmolekül

M^{2+}	berechnet			experimentell		
	C	H	M	C	H	M
Mn	26.93%	3.01%	24.63%	26.90%	2.73%	22.06%
Fe	26.81%	3.00%	24.93%	27.01%	2.83%	23.26%
Co	26.45%	2.96%	25.95%	25.76%	2.72%	23.54%
Ni	26.48%	2.96%	25.88%	25.77%	3.08%	23.34%
Zn	25.72%	2.88%	28.00%	25.76%	2.69%	27.01%

Methanol als das kleinste Molekül der eingesetzten Alkohole wurde nur teilweise eingebaut. Anhand des H- Gehalts liegen beim Mangan 89%, beim Eisen 85%, beim Kobalt 92% und beim Nickel 97% besetzte Käfige vor. Der abweichende C- und M- Gehalt des Eisenquadratats kann nicht eindeutig erklärt werden.

Ethanol konnte bei den Mangan- und Eisenverbindungen in jedem Käfig eingebaut werden. Beim Kobalt- und Nickelquadratat weisen der niedrige M- Gehalt und der hohe H- Gehalt auf eine Beimengung der Kettenverbindung hin. Im Kupferclathrat sind die Hohlräume nur zu 94% aufgefüllt. Ähnlich verhalten sich die Käfigeinschlußverbindungen mit n-Propanol als Gastmolekül. Die Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Zinkquadratate besitzen etwa 90% aufgefüllte Hohlräume. Bei der Nickelverbindung deutet der hohe H- Gehalt auf eine Verunreinigung durch die Kettenverbindung $NiC_4O_4 \cdot 4H_2O$ hin.

Tabelle F-16

Elementaranalyse der Clathrate mit Benzol als Gastmolekül

M^{2+}	berechnet		experimentell	
	C	H	C	H
Mn	31.47%	2.64%	29.34%	2.86%
Fe	31.34%	2.63%	28.22%	2.45%
Co	30.92%	2.60%	27.29%	2.50%
Ni	30.96%	2.60%	22.26%	3.06%
Zn	30.09%	2.53%	26.46%	2.89%

Die Übereinstimmung der berechneten und der experimentellen Analysenwerte ist in keinem Fall gut. Das bedeutet, daß es nicht gelungen ist,unter den gewählten Bedingungen voll aufgefüllte Käfigverbindungen zu erhalten.
Am besten stimmen noch die Werte für die Mangan- und die Eisenverbindungen. Hier käme man zu einer befriedigenden Deutung, wenn man eine Auffüllung von 93% für die Mangan- und 90% für die Eisenkäfige (bezogen auf den C- Gehalt) mit Benzol annimmt. Beim Kobalt sind die Differenzen etwas größer. Hier müßte man eine Auffüllung von 88% (bezogen auf den C- Gehalt) postulieren. Bei der Nickelverbindung ist der experimentelle C- Wert um 8.7% zu niedrig. Außerdem ist der gefundene H- Gehalt um 0.46% zu hoch. Es liegt mit Sicherheit kein Benzolclathrat vor. Ähnlich sind die Verhältnisse bei dem Zinkquadratat. Der experimentelle C- Gehalt ist um 3.63% zu niedrig und der experimentelle H- Gehalt um 0.36% zu hoch. Für diese beiden Präparate ergeben sich auch in der Deutung des thermischen Abbaus Probleme (Abbildung H-10).

Tabelle F-17

Elementaranalyse des Zinkclathrats mit Dijodmethan als Gastmolekül

M^{2+}	berechnet		experimentell	
	C	H	C	H
Zn	17.19%	1.55%	22.48%	2.23%

Der experimentelle C- und H- Gehalt sind höher als erwartet. Daraus kann man schließen, daß die Kettenverbindung $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ zu etwa 40% beigemengt ist (bezogen auf den H- Gehalt).

F.II.2. Röntgenographische Daten

Von allen dargestellten Verbindungen wurden Guinieraufnahmen angefertigt. Als Eichsubstanz diente Silicium, das mit dem Präparat gut verrieben wurde. Zur Verfeinerung der Gitterkonstanten dienten nur die Reflexe innerhalb des Θ- Bereichs der Siliciumeichlinien. Mit den so ermittelten, verfeinerten Gitterkonstanten wurden dann alle beobachteten Reflexe indiziert. Die Tabellen F-18 bis F-33 geben eine Zusammenstellung der berechneten Achsen und Winkel. In den Klammern sind die Standardabweichungen angegeben. Die einzelnen Pulverdiagramme finden sich im Anhang in den Tabellen N-11 bis N-73.

Zunächst sollen in Tabelle F-18 die Gitterkonstanten des " leeren " Käfigs aufgelistet werden.

Tabelle F-18

Gitterkonstanten des " leeren " Käfigs

M^{2+}	Achsen (pm)	Winkel (grd)
Mn	a= b= c= 1656.3 (4)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90
Fe	a= b= c= 1637.6 (5)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90
Co	a= b= c= 1625.7 (7)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90
Ni	a= b= c= 1612.6 (5)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90
Zn	a= b= c= 1627.4 (4)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90

Tabelle F-19

Gitterkonstanten der 1.2.- Dichlorethan- Clathrate

M^{2+}	Achsen (pm)	Winkel (grd)
Mn	a= b= c= 1660.4 (1.2)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90
Fe	a= b= c= 1640.9 (1.3)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90
Co	a= b= c= 1626.5 (2.8)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90
Ni	a= b= c= 1614.9 (1.4)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90
Zn	a= b= c= 1629.7 (7)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90

Tabelle F-20

Gitterkonstanten der 1.1.1.- Trichlorethan- Clathrate

M^{2+}	Achsen (pm)	Winkel (grd)
Mn	a= b= c= 1659.2 (1.0)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90
Fe	a= b= c= 1643.7 (2.1)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90
Co	a= b= c= 1626.3 (2.2)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90
Ni	a= b= c= 1616.2 (9)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90
Zn	a= b= c= 1627.2 (1.6)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90

Tabelle F-21

Gitterkonstanten der tert.Butyronitril- Clathrate

M^{2+}	Achsen (pm)	Winkel (grd)
Mn	a= b= c= 1660.7 (6)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0
Fe	a= b= c= 1640.7 (8)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0
Co	a= b= c= 1629.9 (1.3)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0
Ni	a= b= c= 1613.1 (1.0)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0
Ni[1)]	a= 895.5 (1.5)	$\alpha=$ 90.0
	b= 1322.5 (2.2)	$\beta=$ 99.8
	c= 666.3 (1.1)	$\gamma=$ 90.0
Zn	a= b= c= 1632.5 (2.1)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0
Zn[1)]	a= b= c= 1631.0 (7)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0

1) zwei Phasen beobachtet

Beim $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot (CH_3)_3CCN$ findet man zwei kubische Phasen mit geringfügig unterschiedlichen Gitterkonstanten. Eine zuverlässige Deutung für diese Beobachtung liegt bisher nicht vor. Die Annahme, daß Verunreinigungen aus dem tert. Butyronitril als Clathratphase angereichert werden, erscheint unwahrscheinlich. In einem solchen Fall würde man erwarten, daß eine analoge Entmischung mit der Kobalt- und Eisenverbindung auftritt. Eine näherliegende Erklärung wäre, daß man mit der Zink- tert. Butyronitril- Verbindung bei der Röntgenaufnahme gerade in einem Temperaturbereich ist, in dem sich das Gitter zu ordnen beginnt. Die beiden kubischen Phasen würden dann einem tert.Butyronitril- Clathrat mit geordnetem bzw. beweglichem tert.Butyronitril entsprechen. Um diese Deutung abzustützen, müssen noch temperaturabhängige Messungen durchgeführt werden.

Tabelle F-22

Gitterkonstanten der Trichloracetonitril- Clathrate

M^{2+}	Achsen (pm)	Winkel (grd)
Mn	a= b= c= 1662.8 (5)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90.0
Fe	a= b= c= 1643.4 (7)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90.0
Co	a= b= c= 1629.8 (1.3)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90.0
Ni	a= b= c= 1617.5 (1.5)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90.0
Ni[1)]	a= 894.5 (1.7)	$\alpha =$ 90.0
	b= 1330.6 (2.6)	$\beta =$ 99.4
	c= 664.3 (1.3)	$\gamma =$ 90.0
Zn	a= b= c= 1631.9 (6)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90.0

1) zwei Phasen beobachtet

Tabelle F-23

Gitterkonstanten aus dem Versuch, das Zinkclathrat mit Trichlorethen als Gastmolekül herzustellen

M^{2+}	Achsen (pm)	Winkel (grd)
Zn	a= b= c= 1627.6 (1.8)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90.0

Tabelle F-24

Gitterkonstanten der 1- Nitropropan- Clathrate

M^{2+}	Achsen (pm)	Winkel (grd)
Mn	a= b= c= 1663.9 (5.4)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90.0
Fe	a= 904.6 (4)	$\alpha =$ 90.0
	b= 1339.3 (5)	$\beta =$ 98.8
	c= 677.9 (3)	$\gamma =$ 90.0
Co	a= b= c= 1628.5 (3.1)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90.0

Fortsetzung von Tabelle F- 24

Co[1]	a= 1631.5 (1.1)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0
	b= 1631.5 (1.1)	
	c= 1619.9 (1.1)	
Zn	a= b= c= 1627.8 (2.0)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0

[1] Verschiedene Indizierungsversuche

Die röntgenographischen Daten aus dem Versuch, Clathrate mit 1- Nitropropan als Gastmolekül herzustellen, bestätigen die Elementaranalyse (siehe F.II.1.). Für die Eisenverbindung wurden die Gitterkonstanten der Kettenverbindung $FeC_4O_4 \cdot 4H_2O$ beobachtet. Beim Kobalt konnten 11 Reflexe kubisch und 16 Reflexe tetragonal indiziert werden, wobei einige Reflexe beiden Systemen zugeordnet wurden. Jedoch sind in beiden Fällen die Standardabweichungen recht hoch.

Tabelle F-25

Gitterkonstanten der 2- Nitropropan- Clathrate

M^{2+}	Achsen (pm)	Winkel (grd)
Mn	a= b= c= 1659.0 (7)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0
Fe	a= b= c= 1641.3 (9)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0
Co	a= b= c= 1629.4 (1.0)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0
Zn	a= b= c= 1630.9 (1.3)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0

Tabelle F-26

Gitterkonstanten der Propionitril- Clathrate

M^{2+}	Achsen (pm)	Winkel (grd)
Mn	a= b= c= 1660.2 (1.6)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0
Fe	a= b= c= 1641.4 (9)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0
Co	a= b= c= 1627.9 (4)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0
Ni	a= b= c= 1616.5 (1.5)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0
Zn	a= b= c= 1628.8 (7)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0

Tabelle F-27

Gitterkonstanten der Isobutyronitril- Clathrate

M^{2+}	Achsen (pm)	Winkel (grd)
Mn	a= b= c= 1659.9 (1.0)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0
Fe	a= b= c= 1642.9 (1.6)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0

Tabelle F-28

Gitterkonstanten der Nitroethan- Clathrate

M^{2+}	Achsen (pm)	Winkel (grd)
Mn	a= b= c= 1659.3 (7)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0
Fe	a= b= c= 1640.5 (4)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0
Co	a= b= c= 1627.0 (2)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0
Ni	a= b= c= 1616.5 (1.6)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0
Zn	a= b= c= 1629.1 (7)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0

Tabelle F-29

Gitterkonstanten der Methanol- Clathrate

M^{2+}	Achsen (pm)	Winkel (grd)
Mn	a= b= c= 1654.4 (1.6)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0
Fe	a= b= c= 1637.4 (2.1)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0
Co	a= b= c= 1625.9 (2.3)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0
Ni	a= b= c= 1613.0 (4)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0

Tabelle F-30

Gitterkonstanten der Ethanol- Clathrate

M^{2+}	Achsen (pm)	Winkel (grd)
Mn	a= b= c= 1654.1 (1.9)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0
Fe	a= b= c= 1638.1 (1.8)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0
Co	a= b= c= 1625.8 (9)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0
Ni	a= b= c= 1636.6 (2.5)	$\alpha=\beta=\gamma=$ 90.0

Fortsetzung von Tabelle F-30

$Ni^{1)}$	a= 1635.7 (2.2) b= 1619.0 (2.2) c= 1613.3 (2.2)	$\alpha = \beta = \gamma = 90.0$
Cu	a= b= c= 1626.9 (1.1)	$\alpha = \beta = \gamma = 90.0$

1) Verschiedene Indizierungsversuche

Die beobachteten Gitterkonstanten der Clathrate mit Ethanol zeigen mit Ausnahme des Nickels ihren üblichen Gang. Vom Mangan zum Kobalt nehmen sie ab. Das Zinkquadratat hat eine der Kobaltverbindung wieder ähnliche Gitterdimension. Das Nickelquadratat, das normalerweise die kleinsten Gitterkonstanten besitzt, weist hier außergewöhnlich lange Achsen auf. Außerdem konnten nur acht Reflexe kubisch indiziert werden. Dagegen wurden 24 Reflexe dem orthorhombischen System zugeordnet. In beiden Fällen ist allerdings die Standardabweichung hoch.

Tabelle F-31

Gitterkonstanten der n-Propanol- Clathrate

M^{2+}	Achsen (pm)	Winkel (grd)
Mn	a= b= c= 1659.5 (1.1)	$\alpha = \beta = \gamma = 90.0$
Fe	a= b= c= 1640.5 (1.4)	$\alpha = \beta = \gamma = 90.0$
Co	a= b= c= 1629.4 (2.5)	$\alpha = \beta = \gamma = 90.0$
Ni	a= b= c= 1615.7 (1.8)	$\alpha = \beta = \gamma = 90.0$
Zn	a= b= c= 1632.0 (2.1)	$\alpha = \beta = \gamma = 90.0$

Tabelle F-32

Gitterkonstanten der Benzol- Clathrate

M^{2+}	Achsen (pm)	Winkel (grd)
Mn	a= b= c= 1659.0 (1.4)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90.0
Fe	a= b= c= 1640.3 (5)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90.0
Co	a= b= c= 1628.2 (9)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90.0
Ni	a= b= c= 1623.6 (2.5)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90.0
Zn	a= b= c= 1630.1 (7)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90.0

Tabelle F-33

Gitterkonstanten des Zinkclathrats mit Dijodmethan

M^{2+}	Achsen (pm)	Winkel (grd)
Zn	a= b= c= 1624.3 (1.2)	$\alpha = \beta = \gamma =$ 90.0

Die Mehrzahl der dargestellten Verbindungen läßt sich kubisch indizieren. Die Gitterkonstanten variieren zwischen 1613.0 pm und 1663.9 pm. Erwartungsgemäß nimmt die Größe der Achsen vom Manganclathrat zum Nickelclathrat ab. Das Zinkquadratat hat wieder eine dem Kobaltkäfig ähnliche Gitterdimension.

Anscheinend gibt es für jedes 3d- Ion eine kritische Molekülgröße für die Gastkomponente, bei deren Überschreitung sich keine Käfigeinschlußverbindung mehr bildet. Dann kristallisiert die monokline Kettenverbindung $MC_4O_4 \cdot 4H_2O$.

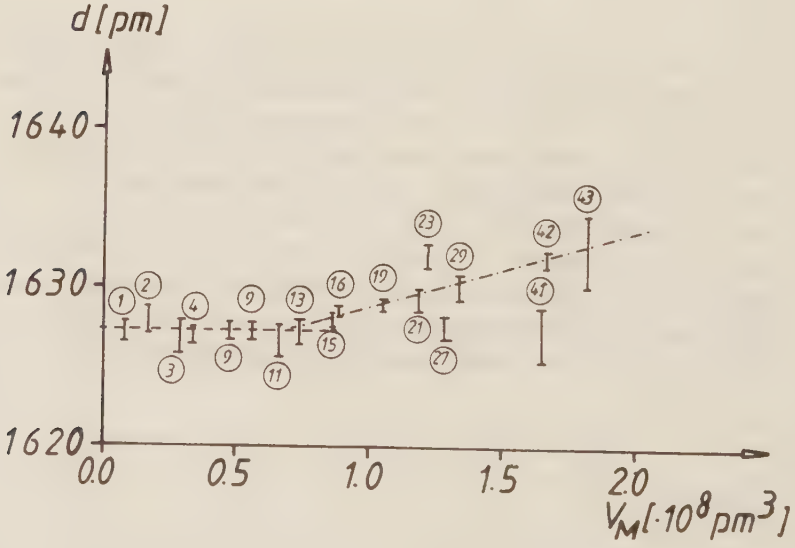
G. Vergleichende Betrachtungen der Clathrate

G.I Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Gastmolekülvolumen und von den Übergangsmetallionen

G.I.1. Einfluß des Gastmolekülvolumens

Bei der Zusammenstellung der analytischen Daten hat sich gezeigt, daß einige größere Moleküle wie z.B. tert.Butyronitril oder das 1- Nitropropan nicht mehr in alle Käfige eingebaut werden können. Eine systematische Analyse sollte daher Hinweise darauf ergeben, wie groß die Gastmoleküle im Einzelfalle sein dürfen. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse findet sich in der Abbildung G-1. In ihr wurden die Gitterkonstanten verschiedener Zinkclathrate über das berechnete Molekülvolumen aufgetragen.

Abbildung G-1
Einfluß des Gastmolekülvolumens V_M auf die Gitterkonstanten d der verschiedenen Zinkclathrate.



Das Molekülvolumen V_M wurde dabei nach

$$V_M = \frac{MG}{\rho \cdot N_L}$$

errechnet. Schwierigkeiten bereitet in diesem Zusammenhang die Frage, welche Dichte eingesetzt werden soll. Eine Reihe von Gastkomponenten ist unter Normalbedingungen gasförmig, andere sind flüssig. Um einheitlich vergleichbare Werte zu erhalten, wäre es sinnvoll, für alle Verbindungen die Dichte in einem bestimmten Zustand einzusetzen, d.h. zum Beispiel die Dichte am Schmelzpunkt. Für viele der untersuchten Gastkomponenten sind diese Werte in der Literatur nicht zu finden. Es mußte daher mit unterschiedlichen Werten gearbeitet werden. Eine Zusammenstellung der auf verschiedene Weise errechneten Molekülvolumina mit Hinweisen findet sich in der Tabelle G-1.

Tabelle G-1

Zusammenfassung der Molekülvolumina V_M der eingesetzten Gase und Flüssigkeiten

Gast	V_M ($\cdot 10^8$ pm^3)	Gast	V_M ($\cdot 10^8$ pm^3)
1) He	0.08[6]	12) SO_2	0.74(-8°C)
2) Ne	0.17[6]	13) N_2O	0.74[7]
3) Ar	0.29[6]	14) C_2H_6	0.87(-108°C)
4) Kr	0.34[6]		0.98(-60°C)
5) N_2	0.37[5]	15) CH_3CN	0.87[1]
	0.45(-253°C)	16) CH_3NO_2	0.89[1]
6) O_2	0.37(0°C)	17) $HO(CH_2)_2OH$	0.92[1]
	0.46(-183°C)	18) C_2H_5OH	0.96[1]
	0.37(-253°C)	19) CH_2Cl_2	1.06[1]
7) Xe	0.45[6]	20) CH_3CH_2CN	1.17[1]
8) CO_2	0.47(-79°C)	21) $C_2H_5NO_2$	1.19[2]
	0.66(-37°C)	22) C_2H_4	1.21(-10°C)
9) CH_4	0.48(0°C)	23) CH_3COCH_3	1.22[1]
	0.57(-164°C)	24) THF	1.24[1]
10) CO	0.58(flüssig)	25) C_3H_8	1.25(-45°C)
11) CH_3OH	0.67[1]		1.46(20°C)

Fortsetzung von Tabelle G-1

26) $(CH_3)_2CHOH$	1.28[1]	35) Cl_2CCHCl	1.49[1]
27) SF_6	1.29(-51°C)	36) $CH_3CH(NO_2)CH_3$	1.50[1]
28) Cl_2CHCH_3	1.32[1]	37) $(CH_3)_2CHCN$	1.51[4]
29) $Cl(CH_2)_2Cl$	1.33[1]	38) $(CH_3)_3COH$	1.56[1]
30) $CHCl_3$	1.34[1]	39) CCl_4	1.60[1]
31) $CHBr_3$	1.45[1]	40) $Cl_2CHCH_2CH_3$	1.64[1]
32) $HO(CH_2)_4OH$	1.47[1]	41) Cl_3CCH_3	1.65[1]
33) $C_3H_7NO_2$	1.47[3]	42) Cl_3CCN	1.67[2]
34) C_6H_6	1.48[1]	43) $(CH_3)_3CCN$	1.82[2]

1) aus den Dichten der flüssigen Phase T= 20 °C (17)
2) aus den Dichten der flüssigen Phase T= 25 °C (17)
3) aus den Dichten der flüssigen Phase T= 24 °C (17)
4) aus den Dichten der flüssigen Phase T= 30 °C (17)
5) aus den Dichten der gasförmigen Phase (17)
6) aus den Atomradien berechnet (15)
7) aus den Bindungslängen berechnet (17)

Die Werte in den Klammern geben die zur eingesetzten Dichte gehörende Temperatur bzw. den Aggregatzustand an.

Der Übersichtlichkeit halber wurden in die Abbildung G-1 nur Werte von Zinkverbindungen aufgenommen. Aus dem gleichen Grunde wurden auch nicht alle Meßdaten eingetragen, sondern nur eine Auswahl, welche möglichst gleichmäßig über das errechnete Molekülvolumen streut. Die Zahlen bei den einzelnen Meßpunkten beziehen sich auf die Nummerierung der Gastkomponenten in der Tabelle G-1. Die Werte für die Methanverbindung treten in Abbildung G-1 zweimal auf. In diesem Falle sind verschiedene Molekülvolumina aus unterschiedlichen Dichten berechnet worden.

Die Ergebnisse der Abbildung G-1 zeigen, daß die Gitterkonstanten bis zu einem Molekülvolumen V_M von etwa $0.9 \cdot 10^8$ pm^3 innerhalb der Fehlergrenze gleich sind. Der Mittelwert der Gitterkonstante der Gastmoleküle mit den Nummern 1 bis 15 beträgt 1627.3 (5) pm. Die gestrichelte Linie in Abbildung G-1 stellt die ermittelte Gerade dar.
In diesem Bereich ist offensichtlich ein Einfluß der Größe der Gastkomponente zu vernachlässigen.
Beim Einsatz größerer Moleküle steigt die Gitterkonstante mit zunehmenden Molekülvolumen an. Hier machen sich individuelle Unterschiede der Moleküle bemerkbar.
Es wurde versucht, durch die Gitterkonstanten der Moleküle mit den Nummern 15, 16, 19, 21, 23, 29, 42 und 43 eine Ausgleichsgerade zu legen. In Abbildung G-1 ist dies die Strich- Punkt- Gerade. Sie hat eine Steigung m von $4.54 \cdot 10^8$ $\frac{pm}{pm^3}$ und schneidet die y- Achse bei 1624.4 pm ($r^2 = 0.7543$).
Dieser Korrelationskoeffizient ist nicht besonders gut. Man muß jedoch berücksichtigen, daß man eine einfache, lineare Beziehung nur für Moleküle mit exakt gleicher Symmetrie erhalten sollte. Die Bedingung der exakt gleichen Symmetrie ist im vorliegenden Falle nicht erfüllt. Daher sind auch größere Abweichungen zu erwarten. Besonders markante Abweichungen werden im Folgenden näher diskutiert.

Die Werte für die Gastmoleküle mit den Nummern 27 (Schwefelhexafluorid) und 41 (Trichlorethan) liegen deutlich unterhalb und die Werte für das Gastmolekül 23 (Aceton) erheblich oberhalb der berechneten Ausgleichsgerade. Nach den analytischen Daten (13) könnte man annehmen, daß Schwefelhexafluorid nur in jedem vierten Käfig vorhanden ist. Der Rest der Hohlräume müßte dann als unbesetzt angesehen werden. Eine derartige Deutung ist jedoch nicht

ohne Willkür.
Der kleine Wert für die beobachtete Gitterkonstante könnte mehrere Ursachen haben:

a) Es könnte sein, daß das oktaedrische Schwefelhexafluorid günstig in die Käfige paßt.
b) Es wäre auch möglich, daß der jeweils besetzte Käfig aufgeweitet und die benachbarten, unbesetzten Käfige dafür etwas verkleinert werden.
c) Die Deutung, daß neben den Kristallen mit voll besetzten Hohlräumen solche mit leeren vorliegen und nur deren Gitterkonstanten bestimmt wurden, erscheint wenig wahrscheinlich. Man würde in diesem Falle erwarten, daß wenigstens schwache Interferenzen für ein aufgeweitetes Gitter zu erkennen wären.

Zur Begründung der Annahme a) muß man genauer betrachten, wie das Schwefelhexafluorid in die würfelförmigen Hohlräume paßt. Eine optimale Symmetriekorrelation besteht dann, wenn das Schwefelatom sich in der Käfigmitte befindet und vier in einer Ebene liegende Fluoratome des SF_6- Oktaeders in vier Ecken des Würfels zeigen. Die zwei restlichen Fluoratome der Oktaederspitzen würden dann auf zwei gegenüberliegende Würfelkanten weisen. Diese beiden Fluoratome des SF_6 müßten somit auf gleicher Höhe wie die Metallkationen liegen, die auf den Kantenmitten sitzen.

Der Abstand der Fluoratome zu den nächsten Sauerstoffatomen ist als besonders kritisch anzusehen. Deshalb sollen die genauen Moleküldimensionen dafür berechnet werwerden. Dabei projiziert man am besten den würfelförmigen Käfig auf eine quadratische Ebene, in deren Flächendiagonalen das Bindungselement F- S- F des Schwefelhexafluorid liegt. Die Flächendiagonale hat den Wert von 1151 pm (berechnet aus den Gitterkonstanten des SF_6 (13)). Die Länge der S- F- Bindung wird in der Literatur (18) je nach Verbin-

dung als 158 ± 3 pm angegeben. Das bedeutet, die Länge des Bindungselements F- S- F beträgt 316 ± 6 pm.
Aus den Arbeiten von Riegler (5) sind die Metall- Sauerstoff- und Sauerstoff- Sauerstoff- Abstände zu entnehmen. Mit diesen Daten kann man über mehrere Rechenschritte den Fluor- Sauerstoff- Abstand des Schwefelhexafluorids zum Sauerstoffatom, das an Metallkationen des Gerüsts gebunden ist, ermitteln. Er beträgt nach dieser Rechnung 307 pm. In der Literatur ist für den intermolekularen Fluor- Sauerstoff- Abstand im $SeOF_2$,NbF_5 (19) als kürzester, beobachteter Wert 297 (2) pm und als längster, erhaltener Wert 308 (2) pm angegeben. Man sieht, daß der berechnete Fluor- Sauerstoff- Abstand im Clathrat mit SF_6 innerhalb der erwähnten Literaturwerte liegt. Damit kann gesagt werden, daß das Schwefelhexafluorid trotz seines relativ großen Molekülvolumens ohne Dehnung der Gitterkonstanten in den Käfig hineinpaßt.
Der Grund für die nur teilweise besetzten Käfige kann also nicht sterischer Art, sondern muß anderer Natur sein. Eine eindeutige Erklärung ist noch nicht möglich. Es wäre denkbar, daß bei der Herstellung des Clathrats die Reaktionsbedingungen nicht optimal gewählt wurden, zum Beispiel daß der eingestellte Druck von 22 bar zu niedrig war. Es könnte aber auch sein, daß das Schwefelhexafluorid eine zu hohe Adsorptionsenthalpie besitzt. Das bedeutet, daß die Moleküle bei der Festkörperreaktion in starker Wechselwirkung mit der Kristalloberfläche treten und für einen Einbau in die Käfige nicht zur Verfügung stehen.

Das 1.1.1.- Trichlorethan ist aufgrund der Chlorbestimmung (F.II.1.) nur in 56% aller Käfige enthalten. Wahrscheinlich spielt auch hier die detaillierte Symmetrie des eingeschlossenen Moleküls eine wichtige Rolle.

Ein Vergleich der Gitterkonstanten des 1.1.1.- Trichlorethans (1627.2 (1.6) pm) mit denen der Clathrate mit Dichlormethan (1628.9 (3) pm) und mit Trichlormethan (1630.0 (8) pm) macht deutlich, daß die Werte innerhalb der Fehlergrenze gleich sind. Ein Vergleich dieser drei Verbindungen ist deshalb angebracht, da sie alle einen tetraedrischen Molekülbau besitzen. Für die Gastmoleküle Dichlormethan und Trichlormethan ist dies offensichtlich. Für das 1.1.1.- Trichlorethan muß das ausführlicher erklärt werden.
Man wählt ein Kohlenstoff als Zentralatom. Die drei Chloratome und die Methylgruppen werden als Liganden betrachtet. Eine Folge davon wäre, daß die vier Liganden des 1.1.1.- Trichlorethans sich in die Ecken des Käfigs einpassen können. Eine außergewöhnliche Gitteraufweitung ist deshalb auch hier nicht zu erwarten.

Überraschenderweise erzwingt das Aceton (Nr. 23) trotz seines relativ kleinen Molekülvolumens eine ziemlich starke Aufweitung der Gitterkonstanten. Eine einwandfreie Deutung dieses Verhaltens ist noch nicht möglich. Riegler (5) stellt die in Kapitel F.II.1. erläuterte Vermutung an, daß sich zusätzlich zu dem Aceton in jedem Käfig ein Wassermolekül befindet. Er stützt diese Aussage auf die analytisch gefundenen C- und H- Gehalte. Rechnet man das additive Molekülvolumen aus Aceton und Wasser aus, so ergeben sich ($1.22 \cdot 10^8 + 0.30 \cdot 10^8 = 1.52 \cdot 10^8$ pm^3) Werte, die vergleichbar mit dem Molekülvolumen des Isobutyronitrils sind. Ob im Falle eines Aceton- Monohydrats die Additivität erfüllt ist, bleibt allerdings fraglich.
Ein solcher Einbau von zwei Molekülen in einem Hohlraum könnte die Ursache für die große Aufweitung der Gitterkonstanten sein.

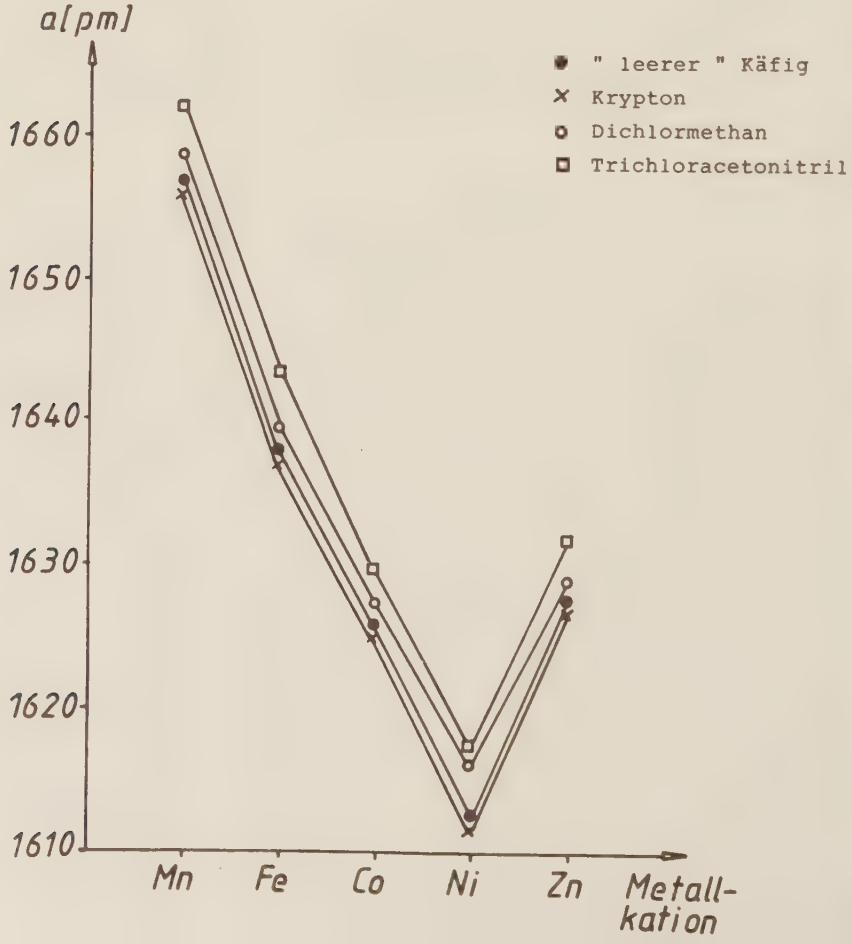
In diesem Zusammenhang erscheint es von besonderem Interesse, die " leeren " Käfige in einen Vergleich miteinzubeziehen. Geht man von den Gitterkonstanten des " leeren " Zinkkäfigs aus (a= b= c= 1627.4 (4) pm), so würde man nach Abbildung G-1 in dem Bereich liegen, wo der Einfluß des Gastmolekülvolumen auf die Gitterdimensionen des Clathrats nur geringfügig ist. Dieses Verhalten ist nicht überraschend.

G.I.2. Einfluß der Übergangsmetallionen

Um zu sehen, inwieweit die Gitterkonstanten der Clathrate von den Übergangsmetallionen abhängen, wurde von vier verschiedenen Käfigverbindungen die a- Achse gegen die Metallkationen aufgetragen (Abbildung G-2). Folgende Quadratate wurden ausgewählt: Clathrate mit Krypton, mit Dichlormethan und mit Trichloracetonitril sowie die " leeren " Käfige.

Abbildung G-2

Einfluß der Übergangsmetallionen auf die a- Achse der Käfigverbindungen



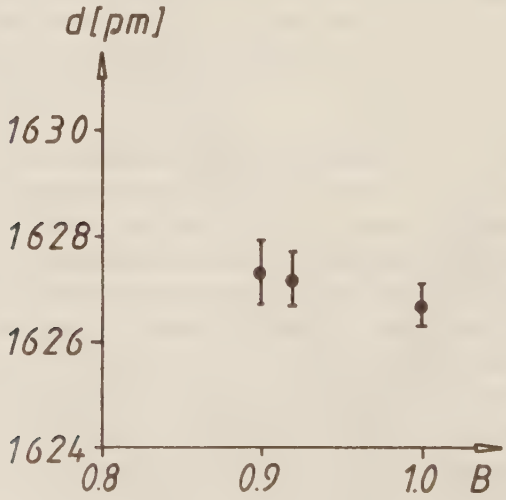
Die Standardabweichungen der Gitterkonstanten wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Die Größe der a- Achse nimmt vom Mangan über Eisen und Kobalt zum Nickel hin ab. Beim Zink wird ein dem Kobalt ähnlicher Wert beobachtet. Eine analoge Abhängigkeit von den Übergangsmetallionen findet man auch, wenn man die Ionenradien für high- spin- Komplexe betrachtet.
Das Kupfer fehlt in Abbildung G-2 in der Reihe der Übergangsmetallionen. Der Grund liegt darin, daß die erhaltenen Produkte aus dem entsprechenden Kupfersalz und der Natriumquadratatlösung nicht unmittelbar in diese Verbindungsreihe gehören. Das d^9- Ion Cu^{2+} sollte stark verzerrte Oktaeder ausbilden, sodaß komplizierte Strukturen zu erwarten sind.

Betrachtet man den Kurvenverlauf der einzelnen Verbindungen untereinander, kommt man zu folgenden Ergebnissen:
Die a- Achse der Kryptonclathrate ist wider Erwarten kleiner als die der " leeren " Käfige. Dies ist wahrscheinlich darauf zurüchzuführen, daß die eingeschlossenen Kryptonatome in van- der- Waals- Wechselwirkung mit dem Gerüstgitter treten; dies könnte zu einer leichten Kontraktion führen.
Die absoluten Unterschiede in den Gitterdimensionen der jeweiligen " leeren " Käfige, Kryptonverbindungen und Dichlormethanverbindungen sind in den meisten Fällen sehr klein; bei Berücksichtigung der experimentellen Fehlergrenze bleibt es fraglich, ob die Unterschiede " leerer " Käfig / Kryptonverbindung bzw. Krypton- / Dichlormethanverbindung reell sind. Die Differenzen Krypton- / Dichlormethanverbindung sind außerhalb der Fehlergrenze. Besonders deutlich ist das bei der Nickelverbindung. Das Trichloracetonitril weitet in allen Fällen deutlich auf.

Die leichte Kontraktion der Käfige durch Gastmoleküle infolge von van- der- Waals- Wechselwirkungen könnte sich auch bei ein und derselben Verbindung, aber unterschiedlichem Auffüllungsgrad der Käfige, bemerkbar machen. Entsprechende Untersuchungen wurden an den Kryptoneinschlußverbindungen mit Zink als Kation unternommen (13). Dabei wurden drei Verbindungen über die Fällungsreaktion bei unterschiedlichen Drucken (p= 182 bar, 13 bar und 6 bar) hergestellt. Es wurde festgestellt, daß der Besetzungsgrad B der Käfige mit abnehmendem Druck geringfügig sinkt. Als maximaler Besetzungsgrad wurde in diesem Fall 1.0 angesehen. Das bedeutet, daß in jedem Käfig sich ein Gastmolekül befindet. Ein höherer Besetzungsgrad als 1.0 wurde bei den Kryptonclathraten nicht beobachtet.
In Abbildung G-3 sind die ermittelten Gitterkonstanten d gegen den Besetzungsgrad B der Kryptonclathrate aufgetragen. Die Balken machen die Standardabweichung deutlich.

Abbildung G-3
Abhängigkeit der Gitterkonstanten d von dem Besetzungsgrad B der Zinkclathrate mit Krypton



In Abbildung G-3 ist zu erkennen, daß sowohl die Gitterkonstanten als auch die Standardabweichung mit zunehmendem Besetzungsgrad kleiner werden. Dies unterstützt die Vermutung, daß durch van- der- Waals- Wechselwirkung der Gastmoleküle mit dem Wirtsgitter die Käfige verkleinert werden. Je höher der Besetzungsgrad der Hohlräume ist, um so stärker wirken sich die van- der- Waals- Anziehungskräfte aus und führen zu einer Kontraktion des Clathrats.

G.II. Einige Bemerkungen zur Größe der Käfige

Das Wirtsgitter bildet ein mehr oder weniger starres Gerüst und kann nicht beliebig gedehnt werden. Daher kommen für den Einbau nur Komponenten in Frage, deren Molekülvolumen nicht wesentlich größer als der Hohlraum der Käfigverbindung ist.

Um das Hohlraumvolumen innerhalb der einzelnen Käfige zu bestimmen, stehen zwei Wege offen. Der erste davon geht von den Gitterkonstanten der " leeren " Käfigstruktur aus. Die Herstellung dieser Verbindungen wird in Kapitel J eingehend besprochen. Das Würfelvolumen V_W ergibt sich aus $\left(\frac{a}{2}\right)^3$. In diesem Volumen ist der Platzbedarf von drei Kationen, drei Quadratatanionen und sechs Wassermolekülen mitenthalten. Einen Hinweis auf das Hohlraumvolumen V_H erhält man, wenn man von der halben Kantenlänge die Dicke eines Quadratatanions (d_Q) subtrahiert : $V_H = \left(\frac{a}{2} - d_Q\right)^3$. Eine solche Näherungsrechnung ist zulässig, weil die acht Atome dieser Anionen jeweils praktisch in einer Ebenen liegen, die parallel zu den Würfelflächen läuft. Für den Wert d_Q lassen sich aus der Literatur zwei Daten entnehmen. Nach Riegler (5) liegen in der Struktur des $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ die Quadratatanionen parallel übereinander; die Dicke d_Q entspricht praktisch $\frac{c}{2} \cdot \sin\beta = 333$ pm. Der Mittelwert für d_Q aus allen untersuchten Vertreter $MC_4O_4 \cdot 4H_2O$ (Kapitel J) beträgt ebenfalls 333 ± 2 pm.

Eine Abschätzung für den Wert d_Q findet man auch in der Arbeit von Macintyre und Werkema (20). Diese stützt sich auf die Röntgenstrukturanalyse des Dikaliumquadratats $K_2C_4O_4 \cdot H_2O$. Hier sind die Quadratatdianionen entlang der c- Achse nahezu parallel aufeinander gestapelt. Der beobachtete Abstand zweier benachbarter Quadratatdianionen beträgt etwa 330 pm. Die Wassermoleküle bilden zwischen zwei benachbarten Quadratatdianionen Wasserstoffbrückenbindungen aus. Abwechselnd sitzen die Wassermoleküle auf den gegenüberliegenden Seiten der Stapel mit den Quadratatdianionen. Die negative Ladung gleichen die Kaliumionen

aus; und zwar geschieht das in der Weise, daß sie sich um die Quadratatanionen herum anordnen.
Unter Berücksichtigung der van- der- Waals- Kräfte ist dem Wert d_Q von Riegler den Vorzug zu geben.
Die Tabelle G-2 gibt eine Zusammenstellung der errechneten Daten für den " leeren " Käfig und das tert. Butyronitril-Clathrat.

Tabelle G-2
Volumen der Hohlräume (pm^3) in den Käfigverbindungen

M^{2+}	Würfelvolumen V_W ($\cdot 10^8$ pm^3)	Hohlraumvolumen V_H ($\cdot 10^8$ pm^3) ($d_{Q,Riegler}$)	V_H ($\cdot 10^8$ pm^3) ($d_{Q,Werkema,\ Macintyre}$)
Mn	5.68* - 5.73**	1.21* - 1.23**	1.24*
Fe	5.49 - 5.52	1.15 - 1.16	1.17
Co	5.37 - 5.41	1.11 - 1.12	1.13
Ni	5.24 - 5.25	1.06 - 1.07	1.08
Zn	5.39 - 5.42	1.11 - 1.12	1.13

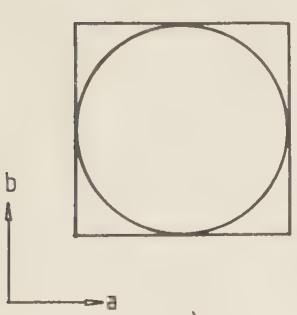
* " leere " Käfige
** tert. Butyronitril- Clathrate

Um die Unsicherheit auszudrücken, ist in der Tabelle G-2 für den " leeren " Käfig ein oberes Hohlraumvolumen V_H (mit d_Q von Werkema und Macintyre) und ein unterer Grenzwert mit der Dicke d_Q nach Riegler angegeben.
Eine zweite Abschätzung wurde über die Kryptoneinschlußverbindungen vorgenommen. Diese zeigte nur unwesentliche Abweichungen zu den in Tabelle G-2 aufgelisteten Werten.

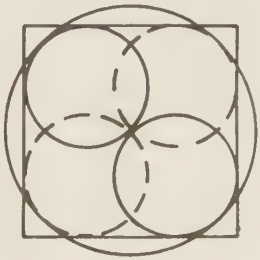
Deshalb wurden diese Daten nicht gesondert aufgeführt.

Vergleicht man das Hohlraumvolumen V_H in der Tabelle G-2 mit den Molekülvolumina V_M in der Tabelle G-1, erkennt man, welche Moleküle aufgrund ihrer Größe in die Käfige noch eingebaut werden können oder nicht. Wie aber schon beschrieben worden ist (G.I.1.), werden durchaus auch größere Moleküle eingeschlossen. Dies geschieht meistens unter Dehnung der Gitterkonstanten. Es ist allerdings auch möglich, daß Moleküle trotz ihres für den Käfig eigentlich zu großen Volumens ohne Aufweitung eingebaut werden können, wie z.B. das Ethan oder das Propan.
Hierfür müssen sterische Effekte verantwortlich sein.
Dies soll am Beispiel eines kugelförmigen und eines tetraedrischen Moleküls deutlich gemacht werden (Abbildung G-3).
Bringt man in einen würfeligen Hohlraum eine Kugel maximaler Größe, so ergibt sich für das Verhältnis Kugelvolumen / Würfelvolumen = 52% Raumerfüllung. Dies ist in Abbildung G-3/ a) dargestellt.
Bringt man ein tetraedrisches Molekül in den gleichen Käfig, so ist leicht zu erkennen (Abbildung G-3/ b)), daß hier die Würfelecken besser ausgenützt werden können. Besonders deutlich geht dies aus einer Betrachtung hervor, bei der man das Tetraedermolekül durch eine kleinstmögliche Kugel umschreibt.
Es wird ersichtlich, daß das tetraedrische Molekül ein größeres Volumen (äußerer durchgezogener Kreis) besitzt als ein kugelförmiges. Trotzdem findet es Platz in dem Käfig, da es die vier Ecken seines Tetraeders genau in vier Ecken des würfelförmigen Hohlraums legen kann.

Abbildung G-3
Vergleich eines kugelförmigen mit einem tetraedrischen Molekül bezüglich ihres Platzbedarfs
a) Schnitt entlang der ab- Ebene
b) Projektion auf die ab- Mittelebene eines Würfels



a)



b)

—— oberhalb der Papierebene
--- unterhalb der Papierebene

Eine hierher gehörende Überlegung wurde bereits bei dem Einbau von SF_6 (G.I.l.) ausführlich besprochen.

Die Dehnung der Käfige beim Einbau größerer Moleküle wird wahrscheinlich durch eine Änderung des Valenzwinkels M- O- C begrenzt. Wäre die Bindung rein ionisch, dann könnte man für eine maximale Dehnung eine lineare Gruppierung M^{2+}--- $O^{0.5-}$ C< postulieren. Die maximale Kantenlänge für die Manganverbindung könnte etwa 1791 pm und für die Nickelverbindung etwa 1767 pm sein. Diese Werte wären um etwa 8% größer als die höchsten beobachteten.
Offensichtlich ist der Bindungscharakter durch einen star-

ken kovalenten Anteil geprägt. Dadurch kann der Valenzwinkel M- O- C nicht beliebig groß werden. In den bisher bestimmten Strukturen (5) liegen diese Winkel zwischen 134.1 ° und 137.4 °.
Die Tabelle G-3 gibt eine detaillierte Aufstellung der bisher beobachteten Valenzwinkel M- O- C.

Tabelle G-3
Zusammenstellung der bisher beobachteten M- O- C- Valenzwinkel in grd

Metall	Käfig	Kette
Mn (triklin)	137.2	
	134.9	
	137.1	
	134.5	
	136.7	
	134.4	
Zn (triklin)	134.2	
	136.2	
	134.1	
	135.9	
	134.4	
	136.6	
Zn (kubisch)	134.3	
	137.4	
Zn (monoklin)		131.8
		135.7

Sie sind für eine rein kovalente Bindung zwischen dem Me-

tall und dem Sauerstoff des Quadratatanions zu hoch. Aufgrund der mesomeren Grenzformeln (Kapitel C) wäre für den Sauerstoff ein Zustand zwischen einer sp^2- und einer sp^3- Hybridisierung zu erwarten. Dies würde einen M- O- C- Winkel zwischen 120 ° und dem Tetraederwinkel von 109.5 ° hervorrufen. Der beobachtete Wert deutet darauf hin, daß auch ein gewisser ionischer Anteil berücksichtigt werden muß.

H. Thermische Stabilität und thermischer Abbau der Käfigeinschlußverbindungen

Ein wichtiges Kriterium von Käfigeinschlußverbindungen ist ihre thermische Stabilität. Die meisten der bisher bekannten Vertreter existieren nur in niedrigen Temperaturbereichen und, soweit die Gastkomponenten gasförmig sind, bei relativ hohen Partialdrucken. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verbindungen sind dagegen unerwartet stabil. Deshalb erschien die Untersuchung der Stabilität der Clathrate aus Quadratsäure und Übergangsmetallen bei höheren Temperaturen besonders interessant.
Die Charakterisierung erfolgte massenspektroskopisch und thermogravimetrisch.

H.I. Massenspektrum

Von einigen Käfigeinschlußverbindungen mit organischen Gastmolekülen wurden bei unterschiedlichen Temperaturen Massenspektren aufgenommen. Dabei wurde so vorgegangen, daß die Proben bei Raumtemperatur in das Massenspektrometer eingeschleust wurden. Davon ausgehend wurde die Temperatur in Schritten von 20 °C und 40 °C erhöht. Es wurde insgesamt bis auf 240 °C erhitzt.
Die erhaltenen Peakintensitäten der Gastmoleküle wurden mit den Literaturwerten (21) der freien,reinen Komponente verglichen. Dabei wurde die Höhe des intensivsten, beobachteten Peaks aller Massenspektren einer Verbindung auf 1000 gesetzt. Die übrigen Intensitäten wurden darauf bezogen.
Eine Zusammenstellung der Werte ist in den Tabellen N-88 bis N-92 im Anhang gegeben.

Die Literaturwerte der freien, reinen Gastkomponenten machen deutlich, daß in keinem Fall der Molekülpeak zu

erwarten ist. Dies stimmt mit Ausnahme des Nickelclathrats mit 1.2.- Dichlorethan mit den experimentellen Daten überein. Allerdings waren die stärksten Peaks der Gastmoleküle in der Literatur und in den beobachteten Massenspektren oft nicht identisch, z.B. bei den Clathraten mit 1.1.1.-Trichlorethan oder mit tert. Butyronitril. In diesen Fällen lagen die erhaltenen, intensivsten Peaks bei niedrigeren Massenzahlen. Das bedeutet, daß die Gastmoleküle den Käfig in Fragmenten verlassen bzw. am Wirtsgitter katalytisch zersetzt werden.
Betrachtet man die Clathrate mit gleichen Gastkomponenten untereinander, so sieht man, daß die Zinkverbindung im allgemeinen bei den niedrigsten Temperaturen den Hauptteil ihres Gastes abgibt. Bei den übrigen Clathraten ist kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Stabilität des Käfigs und den Übergangsmetallionen zu erkennen.

Die Tabelle H-1 soll deutlich machen, wie die erhaltenen Peaks mit den Literaturwerten für die freie Gastkomponente übereinstimmen. Dabei wurde das Zinkclathrat mit 1.2.- Dichlorethan als Beispiel einer guten Übereinstimmung und das Zinkclathrat mit tert. Butyronitril als Beispiel einer weniger guten Übereinstimmung ausgewählt. Zum Vergleich wurden jeweils die Spektren mit den höchsten Peakintensitäten verwendet.

Tabelle H-1

Übereinstimmung der beobachteten Peakintensitäten mit den Literaturwerten am Beispiel zweier Zinkclathrate

1.2.- Dichlorethan			tert. Butyronitril		
m/e	$I_{Lit.}$	$I_{beob.}$	m/e	$I_{Lit.}$	$I_{beob.}$
62	1000	1000	43	1000	213
27	926	898	41	610	1000
49	366	709	27	180	548
64	322	488	39	140	265
26	321	520	68	70	368
63	194	307	29	50	123
51	124	252	40	40	90
61	122	213	28	40	548
98	97	197	55	40	174
35	96	87	15	20	187

Die Bruchstücke des 1.2.- Dichlorethans wurden erstmals zwischen 25 °C (beim Zink) und 60 °C (beim Mangan) nachgewiesen. Ab 145 °C erschienen die Peaks höchster Intensität, wobei die Zinkverbindung als erste und die Nickelverbindung als letzte den Hauptteil ihrer Gastmoleküle abgeben. Die intensivsten Peaks liegen außer beim Nikkel bei der Massenzahl m/e 62. Das könnte den Molekülrest nach Abgabe eines HCl- Moleküls bedeuten (98 - 36 = 62). Dieser Peak ist auch in der Literatur als der intensivste angegeben. Das Nickelquadratat weist als höchsten Peak den Molekülpeak m/e 98 auf.

Die ersten Bruchstücke des tert. Butyronitrils traten bei 25 °C aus dem Käfig. Der höchste Peak erschien für Mangan bei 150 °C bei m/e 68, für Eisen bei 160 °C bei m/e 41, für Kobalt bei 170 °C bei m/e 41, für Nickel bei 25 °C bei m/e 28 und für Zink bei 160 °C bei m/e 41. Man sieht, daß sich das tert. Butyronitril je nach Übergangsmetall

unterschiedlich verhält. Das Entstehen der Massenzahl m/e 68 könnte man sich so vorstellen, daß eine Methylgruppe (m/e 15) abgespalten worden ist. Das Erscheinen von m/e 41 läßt einige vorausgegangene Zerfallsreaktionen vermuten. Der in der Literatur angegebene höchste Peak liegt bei m/e 43.

Die Elementaranalyse hatte darauf hingewiesen, daß das Trichlorethen nur in sehr geringem Maß eingebaut wird. Massenspektroskopisch ist das Trichlorethen jedoch zu finden. Der stärkste Peak mit m/e 95 ist bereits ab 45 °C zu beobachten. Dieser Massenpeak tritt auch bei freiem Trichlorethen als stärkster Peak auf.
Die höchsten Peakintensitäten wurden für die " Einschlußverbindung " zwischen 75 °C und 180 °C erhalten. Dies spricht dafür, daß das Trichlorethen nicht nur an der äußeren Oberfläche der Käfigkriställchen gebunden sein kann. In diesem Falle wäre die größte Peakintensität bei niedriger Temperatur zu erwarten gewesen. Hier führt die Vermutung weiter, die in Kapitel F.II.1. angesprochen worden ist. Durch Defekte in der Käfigstruktur können zwei-, vier- und achtmal so große Käfige entstehen wie in fehlerlosen Clathraten. In den " übergroßen " Hohlräumen könnten dann mehrere Gastmoleküle enthalten sein. Platzen diese Käfige im Massenspektrometer auf, so werden auf einmal mehr Moleküle frei als beim Zerstören eines Käfigs im fehlerlosen Kristall. Dadurch wird die wahre Anzahl der eingeschlossenen Moleküle verdeckt.

Die Spektren der Clathrate mit 1.1.1.- Trichlorethan ergeben, daß die ersten Bruchstücke zwischen 40 °C (beim Nickel) und 150 °C (beim Zink) zu beobachten sind. Beim Zink ist dies gleichzeitig die Temperatur, bei der der höchste Peak auftritt. Beim Mangan erscheint der intensivste Peak bei 170 °C, beim Eisen bei 210°C, beim Kobalt bei 165 °C und beim Nickel bei 225 °C. Außer beim Mangan ist er bei der Massenzahl m/e 61 zu sehen. Das bedeutet, daß

die Gastkomponente bereits einigen Zerfallsreaktionen unterlegen war. Die Manganverbindung hat ihren höchsten Peak bei m/e 63.
In der Literatur wird für die freie, reine Gastkomponente der höchste Peak bei m/e 97 erwartet.

Die Fragmente des Trichloracetonitrils konnten beim Eisen bei 25 °C, beim Kobalt bei 30 °C und beim Zink bei 75 °C beobachtet werden. Die intensivsten Peaks traten jedoch erst bei 240 °C, bei 150 °C bzw. bei 135 °C auf. Beim Mangan- und Nickelquadratat fiel die Temperatur für die ersten Bruchstücke und für die höchsten Peaks zusammen. Für den Mangankäfig war dies bei 135 °C und für den Nickelkäfig bei 180 °C.
Der intensivste Peak erschien außer beim Eisen bei m/e 108. Das bedeutet den Verlust eines Chloratoms. Das Eisen hatte seinen höchsten Peak bei der Massenzahl m/e 61. Der an Hand der Literatur zu erwartende Wert liegt bei m/e 108.

H.II. Thermischer Abbau

Der thermische Abbau wurde bis 250 °C im Trockenschrank durchgeführt. Für höhere Temperaturen wurde ein Simon- Müller- Ofen eingesetzt.
Von jedem Präparat wurden zwischen 20 mg und 150 mg in ein Wägegläschen eingewogen. Ausgehend von Raumtemperatur wurde die Temperatur zunächst in Schritten von 2 °C bis 5 °C, ab 250 °C in Schritten von 5 °C bis 10 °C erhöht. Die Proben wurden so lange auf jeder einzelnen Temperaturstufe belassen, bis Gewichtskonstanz erreicht war (im allgemeinen nach 24 h). Zu den Wägungen wurden die Proben in einem Exsikkator über Silicagel auf Raumtemperatur abgekühlt.

In den Abbildungen H-1 bis H-13 sind die erhaltenen Abbaukurven graphisch dargestellt.

Die thermischen Abbaukurven der Clathrate mit Krypton und Sauerstoff (Abbildungen H-1 und H-2) weisen große Ähnlichkeiten auf. Die Kryptonverbindungen zeigen lediglich eine geringfügig höhere Stabilität.
Abgesehen von dem $(FeC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot Kr$ (hier liegt keine Vergleichsmöglichkeit mit der entsprechenden Sauerstoffverbindung vor) gehen als erste die Manganquadratate zwischen 155 °C und 180 °C stufenlos in ihre Oxide über. Ihnen folgen zwischen 175 °C und 200 °C die Kobaltverbindungen. Die Nickelclathrate verlieren in beiden Fällen zwar schon bei 100 °C 1% bis 2% ihres ursprünglichen Gewichts, werden aber erst bei etwa 230 °C zum Oxid zersetzt.
Sowohl das $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot Kr$ als auch das $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot O_2$ besitzen in ihren Abbaukurven einen Haltepunkt, der sich zwischen 160 °C bis 260 °C erstreckt. Das Kryptonclathrat hat 26% und das Sauerstoffclathrat 21% an Gewicht abgenommen. Diese Werte stimmen mit dem berechneten Wert für den Verlust von sechs Wassermolekülen und dem Gastmolekül überein (Kryptonverbindung: 26.5%; Sauerstoffverbindung: 20.8%).
Ab etwa 260 °C werden auch die Zinquadratate zum Oxid zersetzt.

In Abbildung H-3 sind die thermogravimetrischen Daten der Zinkclathrate mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen graphisch dargestellt. Die Verbindungen haben einen recht ähnlichen Kurvenverlauf. Zwischen 150 °C und 170 °C gehen alle Proben eine Abbaureaktion ein, die einen merkbaren Gewichtsverlust zur Folge hat. Dabei verlieren die Verbindungen mit Methan 19% (ber.: 18.9%), mit Ethylen 19% (ber.: 20.4%), mit Ethan 18% (ber.: 20.6%) und mit Propan 18% (ber.: 22.3%) ihres ursprünglichen Gewichts. Die in Klammern berechneten Werte gehen

Abbildung H-1

Thermischer Abbau des $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot Kr$

● M= Mn ○ M= Co × M= Zn

□ M= Fe ◇ M= Ni

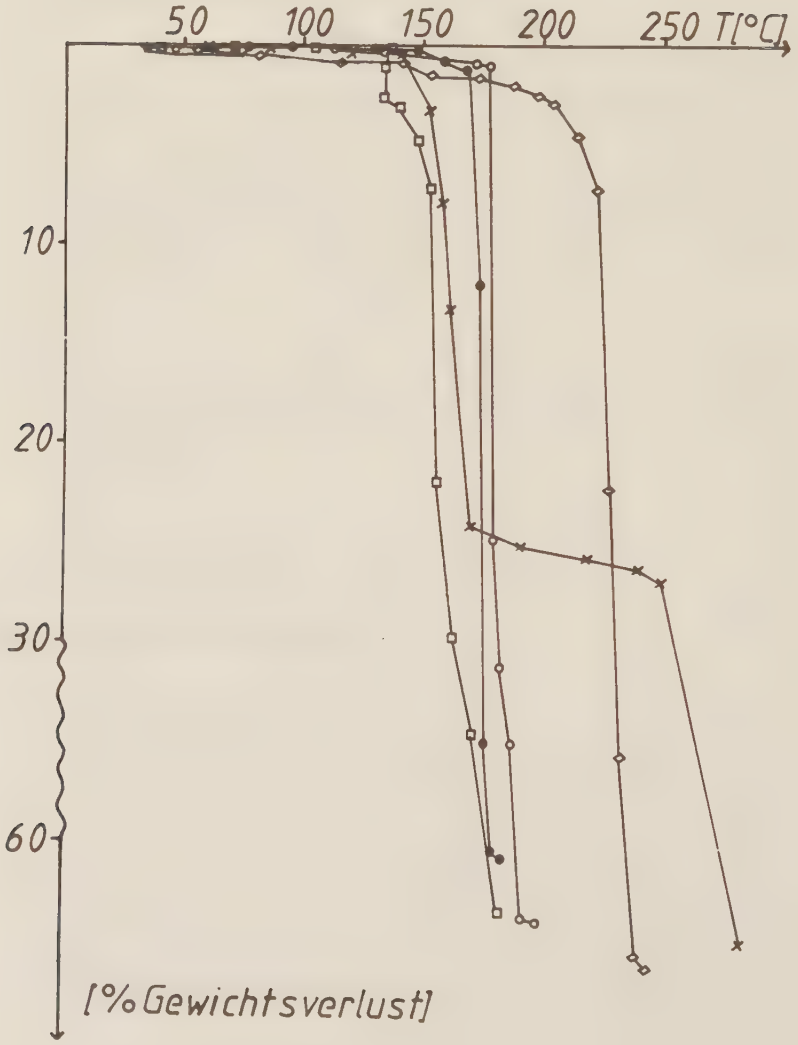


Abbildung H-2

Thermischer Abbau von $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot O_2$

● M= Mn □ M= Ni

o M= Co × M= Zn

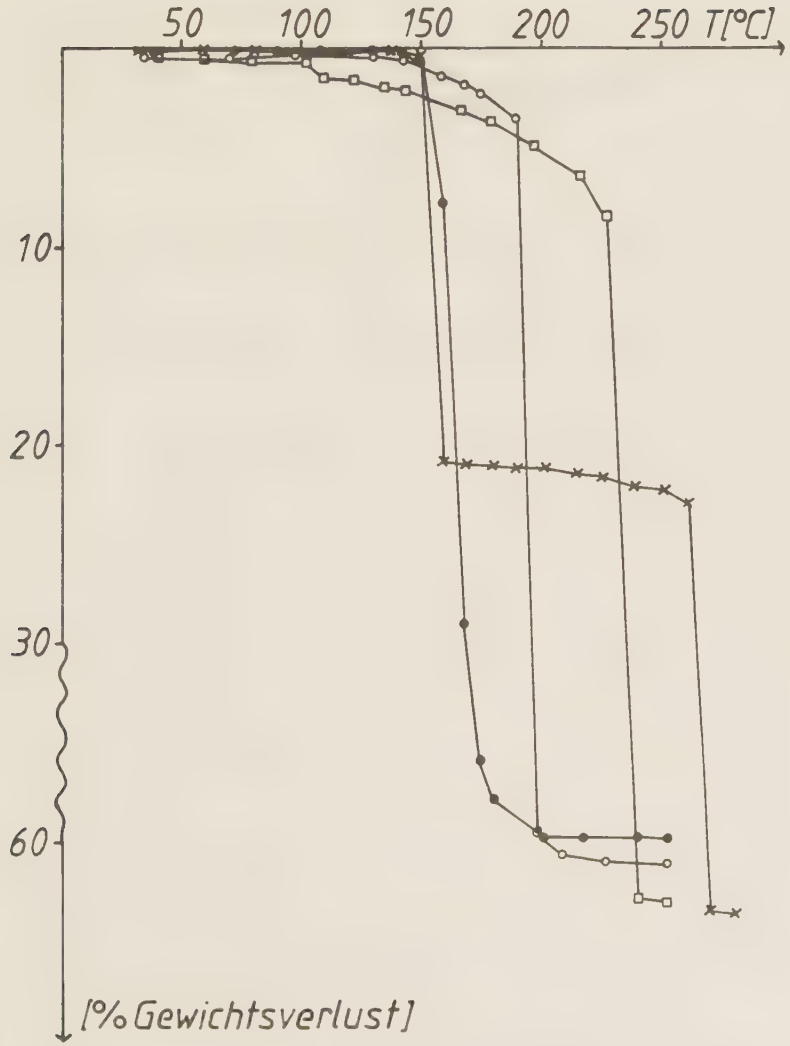
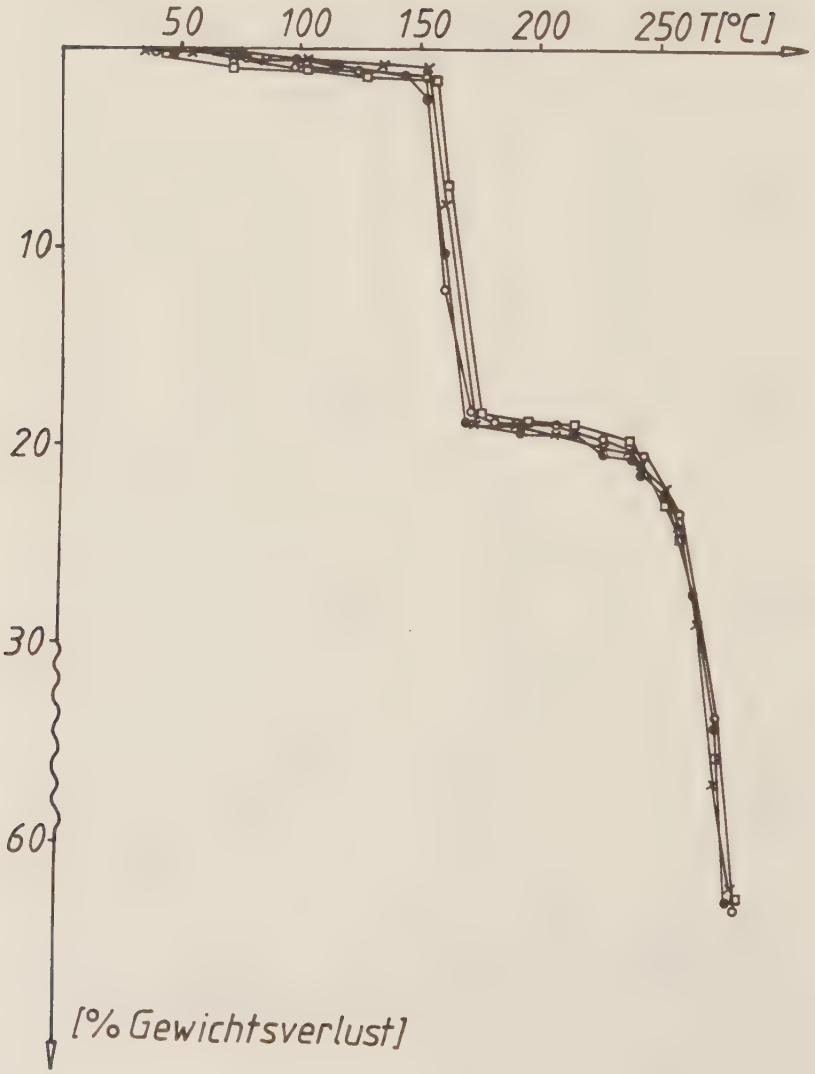


Abbildung H-3

Thermischer Abbau des $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G$

× G= CH_4 ○ G= C_2H_6

● G= C_2H_4 □ G= C_3H_8



davon aus, daß je Käfig ein Molekül Kohlenwasserstoff und sechs Wassermoleküle abgegeben werden; das heißt, die wasserfreie Verbindung ZnC_4O_4 ist entstanden. Mit Ausnahme des Methanquadratats weichen die Daten etwas von den beobachteten ab. Die berechneten Werte liegen bis zu 4% höher als die ermittelten. Eine Erklärung hierfür wäre die Vermutung, daß sich beim Abbau eventuell entstandene Produkte noch im ZnC_4O_4 befinden. Diese Zwischenstufen sind bis etwa 250 °C stabil. Bei weiterer Temperaturerhöhung werden die Zinkclathrate ohne zusätzliche Haltepunkte direkt zum Zinkoxid zersetzt.
Der Einfluß der unterschiedlich großen Gastmoleküle auf die thermische Stabilität der Clathrate ist hier gering. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchungen überein (E.II.4.). Die ermittelten Gitterkonstanten waren innerhalb der Fehlergrenzen für alle eingesetzten Kohlenwasserstoffe gleich.

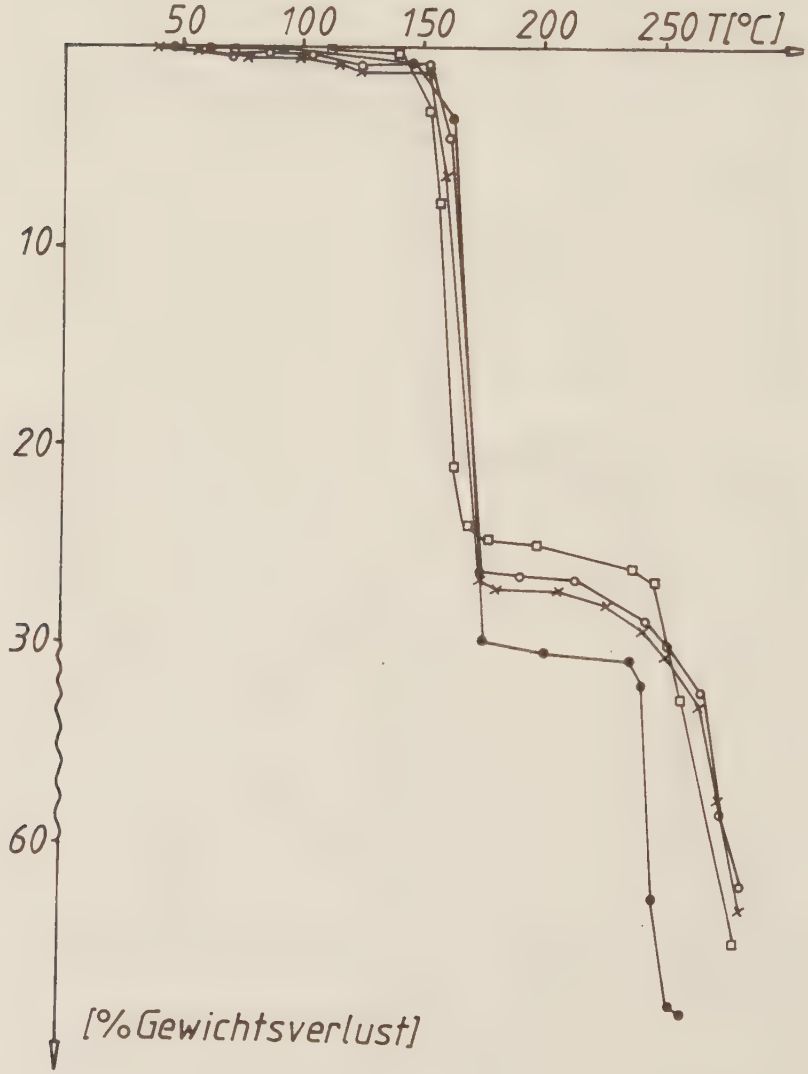
Die Zinkeinschlußverbindungen mit Xenon/ Krypton- Gemischen als Gastkomponenten wurden in der gleichen Weise thermisch abgebaut wie die reinen Gasclathrate mit Krypton und Xenon (Abbildung H-4). Zwischen 150 °C und 170 °C gehen sie in folgender Reihe eine Abbaureaktion ein: 1.) die reine Kryptonverbindung, 2.) das Clathrat mit dem an Xenon ärmeren Gemisch, 3.) das Clathrat mit dem an Xenon reicheren Gemisch und 4.) die reine Xenonverbindung. Dieser Gang macht wiederum deutlich, daß die Käfige mit zunehmender Hohlraumerfüllung an Stabilität gewinnen.
Der Gewichtsverlust beträgt für die Kryptonverbindung 26% (ber.: 26.5%), für die Xenonverbindung 31% (ber.: 31.0%), für die Probe mit dem eingeschlossenen Gasgemisch Xe : Kr = 63.3% : 36.7% 27% (ber.: 29.4%) und die Probe mit Xe : Kr = 82.5% : 17.5% 27% (ber.: 30.3%). Die Zahlen in den Klammern beziehen sich auf den erwarteten Gewichtsverlust für die Bildung der wasserfreien Verbindung

Abbildung H-4

Thermischer Abbau des $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot Xe_xKr_y$

× x= 0.63 y= 0.37 ● x= 1.00 y= 0.00

○ x= 0.83 y= 0.17 □ x= 0.00 y= 1.00



ZnC_4O_4. Die Unterschiede zwischen den berechneten und beobachteten Werten könnten mit der Bildung von Rissen und Aufsplitterung kleiner Kriställchen zusammenhängen. An der neu geschaffenen Oberfläche könnten nämlich zusätzliche Zersetzungsreaktionen auftreten.
Zwischen 280 °C und 290 °C werden die Präparate ohne weitere Zwischenstufe zum Oxid abgebaut.

Der thermische Abbau der Clathrate mit 1.2.- Dichlorethan und 1.1.1.- Trichlorethan (Abbildungen H-5 und H-6) weist keine Besonderheiten auf. Lediglich ein geringer Anteil an kettenförmigem $NiC_4O_4 \cdot 4H_2O$ ist aufgrund der frühen Gewichtsabnahme der Nickelverbindung bei etwa 100 °C ($Cl(CH_2)_2Cl$: 1%; Cl_3CCH_3: 2%) zu beobachten. Bei weiterer Temperaturerhöhung wird das Nickelquadratat langsam abgebaut. Erst bei 260 °C ist es vollständig zum Oxid zersetzt.
Die Manganverbindungen werden ab 150 °C langsam abgebaut. Bei einem Gewichtsverlust von 21% für das Dichlorethan bzw. von 23% für das 1.1.1.- Trichlorethan sind Haltestrecken angedeutet. Ein klarer Hinweis darauf, daß sich die wasserfreie Verbindung MnC_4O_4 bildet und stabil fassen läßt (berechneter Gewichtsverlust: $Cl(CH_2)_2Cl$: 29.2%; Cl_3CCH_3 : 32.5%), wird jedoch nicht erhalten.
Ähnlich verhält sich das Kobaltquadratat. Hier sind Zwischenstufen nur sehr vage angedeutet. Der Abbau läuft praktisch bis zum Oxid durch.
Das Eisenclathrat ist in beiden Fällen das instabilste. Es wird zwischen 150 °C und 180 °C stufenlos zum Oxid zersetzt.

Abbildung H-5

Thermischer Abbau des $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot Cl(CH_2)_2Cl$

◇ M= Mn ○ M= Co × M= Zn

□ M= Fe ● M= Ni

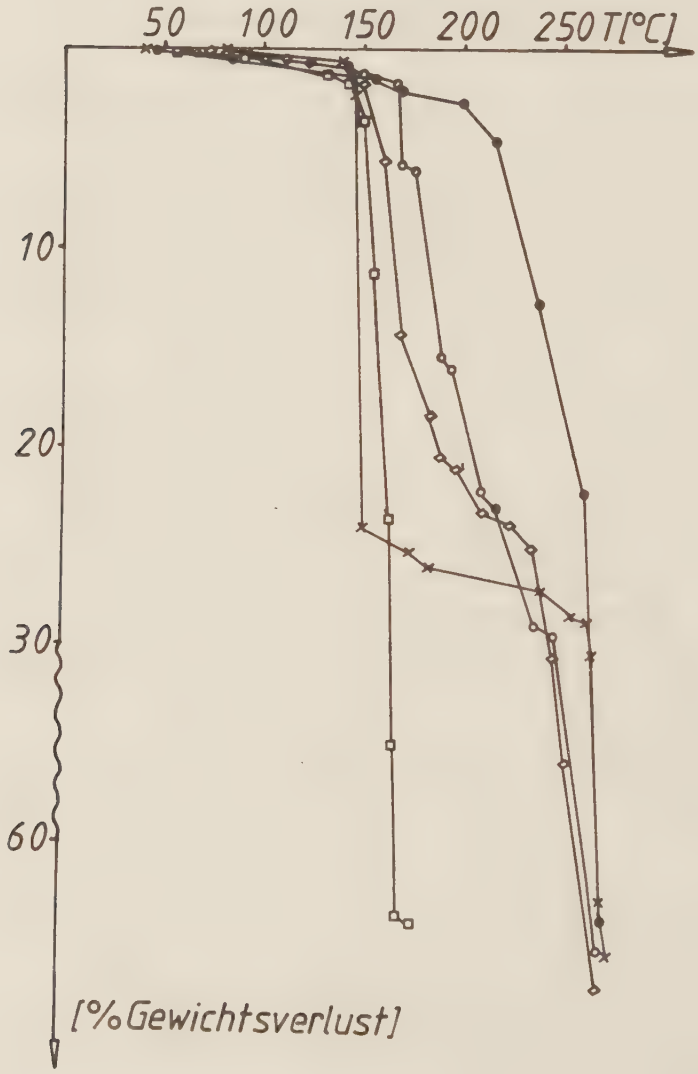
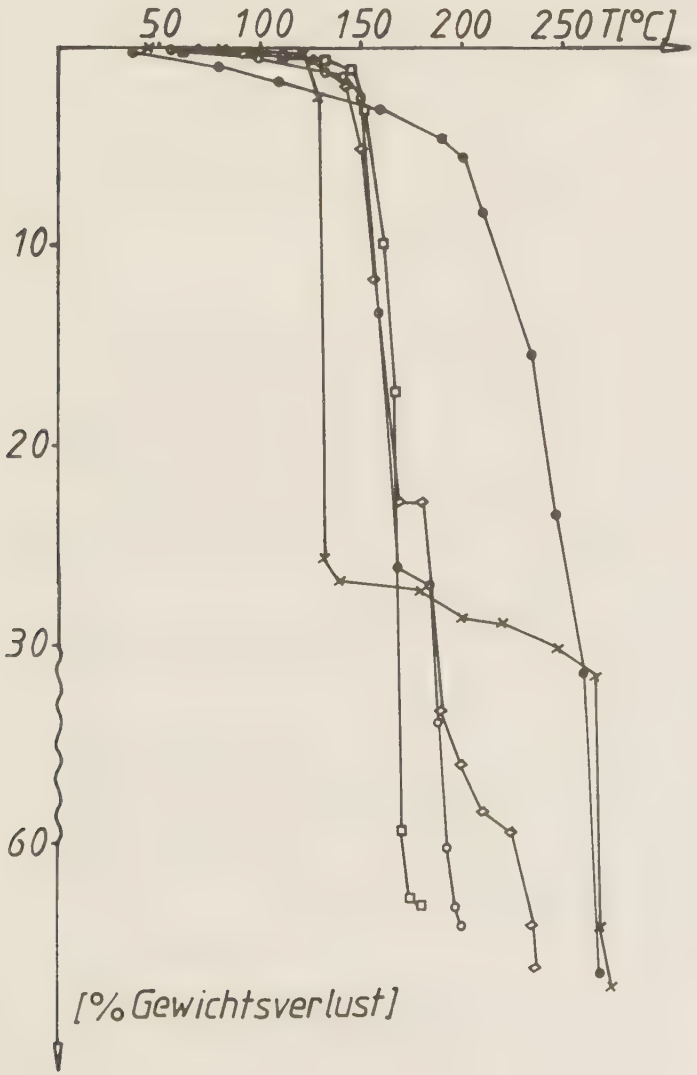


Abbildung H-6

Thermischer Abbau des $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot Cl_3CCH_3$

◇ M= Mn ○ M= Co × M= Zn

□ M= Fe ● M= Ni



Die Zinkverbindungen weisen eine ausgeprägte Zwischenstufe auf. Das $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot Cl(CH_2)_2Cl$ verliert bei 150 °C 25% und das $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot Cl_3CCH_3$ bei 130 °C 28% an Gewicht. Die Bildung des ZnC_4O_4 würde 28% bzw. 31% Gewichtsabnahme hervorrufen. Die beobachtete Differenz kann zwei Ursachen haben: a) Zersetzungsprodukte können in den Käfig eingeschlossen werden; b) die Clathrate mit 1.1.1.-Trichlorethan waren nicht vollständig aufgefüllt (F.II.1.). Die geringere Stabilität des Zinkkäfigs mit 1.1.1.- Trichlorethan ist wohl darauf zurückzuführen, daß aufgrund des großen Gastmolekülvolumens eine Dehnung der Gitterachsen stattgefunden hat.

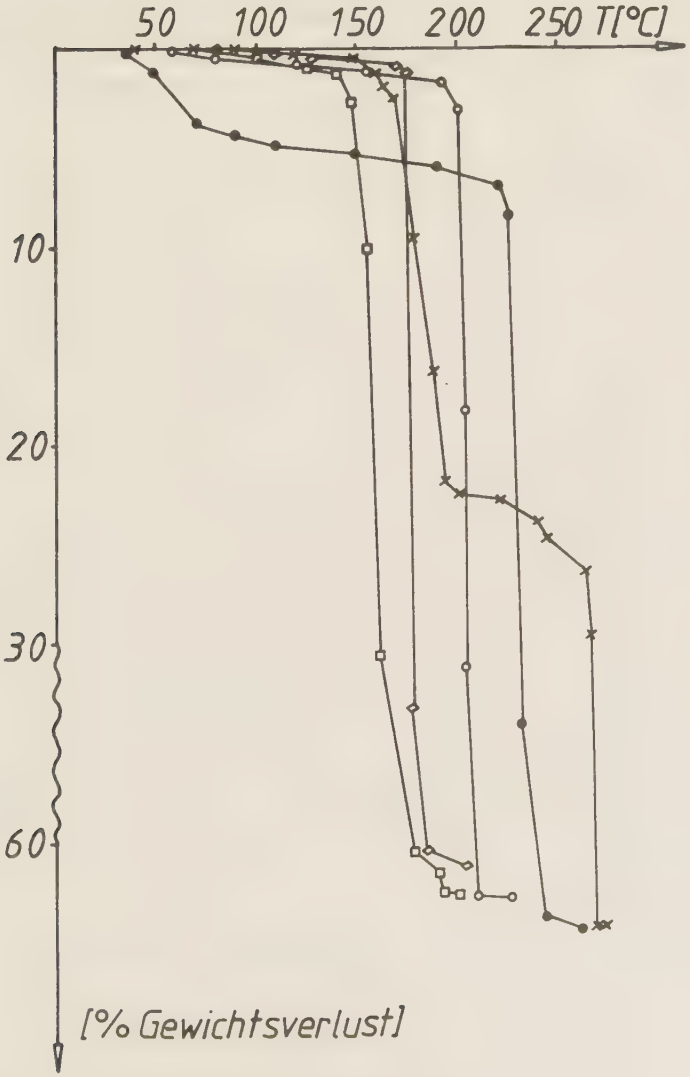
Der Versuch, tert. Butyronitril in das Nickelquadratat einzubauen, stößt offensichtlich auf Schwierigkeiten. Das System weicht aus, indem die Kettenverbindung $NiC_4O_4 \cdot 4H_2O$ gebildet wird. Dies läßt sich einerseits an der Beimengung nadeliger Kristalle in dem Präparat und andererseits an den Entwässerungsstufen zwischen 50 °C und 220 °C erkennen (Abbildung H-7). Bei 250 °C ist dann vollständig das Oxid entstanden.
Der thermische Abbau verursacht bei der Mangan-, Eisen- und Kobaltverbindung eine stufenlose Zersetzung zum Oxid. Das Eisen wird als erstes, das Mangan als zweites und das Kobalt als drittes abgebaut.
Die Zinkverbindung weist bei 190 °C eine Zwischenstufe auf. Der Gewichtsverlust wird mit zunehmender Temperatur etwas höher. Er beträgt zwischen 23% und 26%. Die erwartete Gewichtsabnahme für die Bildung der wasserfreien Verbindung ZnC_4O_4 ist 26.4%.
Bei 275 °C liegt nur noch das Oxid vor.

Abbildung H-7

Thermischer Abbau des $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot (CH_3)_3CCN$

◇ M= Mn ○ M= Co × M= Zn

□ M= Fe ● M= Ni



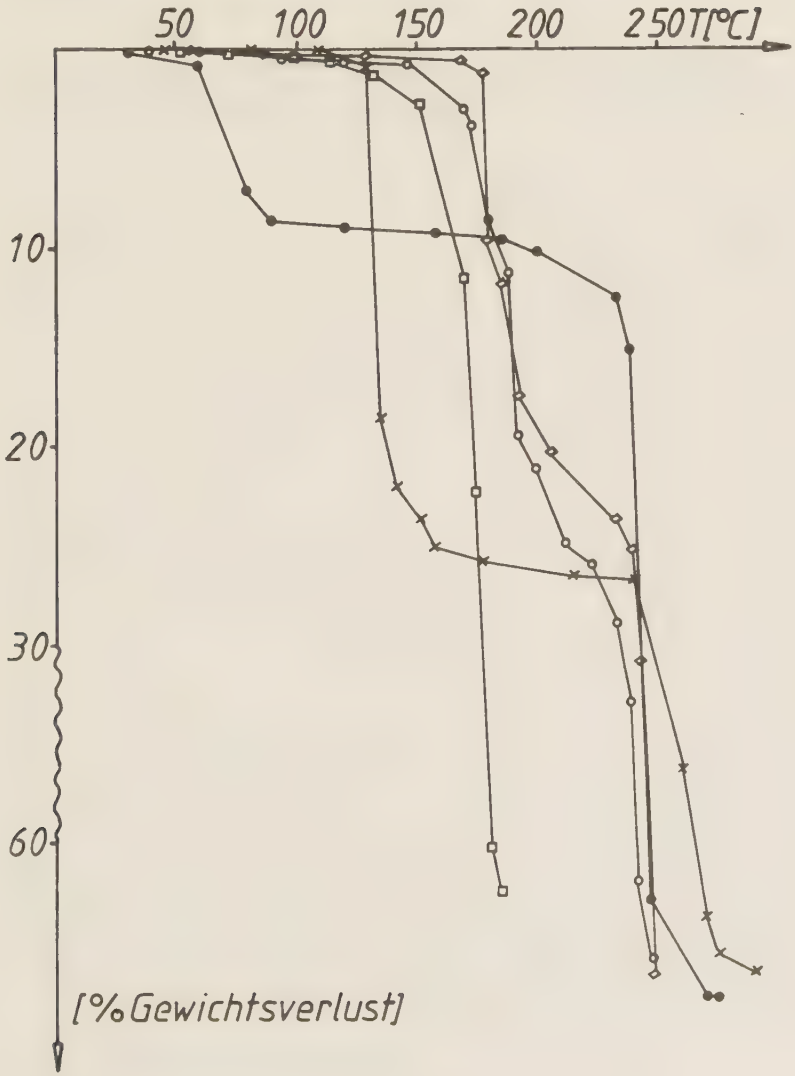
An Hand der thermischen Abbaukurven (Abbildung H-8) der Clathrate mit Trichloracetonitril wird deutlich, wie die Gastmolekülgröße die Stabilität der Käfig beeinflußt.
Beim Nickel ist ein erheblicher Anteil an Kettenverbindung $NiC_4O_4 \cdot 4H_2O$ entstanden. Der Gewichtsverlust beträgt bei 90 °C etwa 9%. Das bedeutet, daß mindestens 60% der Nickelverbindung als Kette vorliegt. Aufgrund der Elementaranalyse (F.II.1.) sollten 75% an $NiC_4O_4 \cdot 4H_2O$ beigemengt sein.
Die weitere Temperaturerhöhung führt zur langsamen Zersetzung zum Oxid.
Die Eisenverbindung ist nach wie vor die instabliste. Zwischen 150 °C und 180 °C wurde sie stufenlos zum Oxid abgebaut.
Die thermische Stabilität des Mangan- und Kobaltclathrats hat sich im Vergleich zu den bisher beschriebenen Abbaukurven umgekehrt. Diese Beobachtung kann auf einfache Weise erklärt werden. Der Hohlraum des Mangankäfigs wird durch das Trichloracetonitril gut ausgefüllt und führt somit zu einer Stabilisierung des Clathrats. Für die Kobaltverbindung dagegen ist das Trichloracetonitril zu groß.
Beide Verbindungen werden ohne ausgeprägte Zwischenstufe langsam zum Oxid zersetzt. Erst bei 240 °C (Kobalt) bzw. 250 °C (Mangan) sind sie vollständig abgebaut.
Das Zinkclathrat zeigt keine außergewöhnliche Abbaukurve. Zwischen 130 °C und 160 °C verliert es 26% an Gewicht. Bezieht man sich auf den aus der Elementaranalyse (F.II.1.) erhaltenen Anteil an aufgefüllten Käfigen, ist eine Gewichtsabnahme von 27.5% zu erwarten. Die Übereinstimmung beider Werte ist zufriedenstellend.
Die weitere Temperaturerhöhung führt zur Zersetzung zum Oxid.

Abbildung H-8

Thermischer Abbau des $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot Cl_3CCN$

◇ M= Mn o M= Co × M= Zn

□ M= Fe • M= Ni



Die thermische Stabilität der Nitroethanclathrate nimmt vom Eisen < Mangan < Zink < Kobalt < Nickel zu (Abbildung H-9).
Das Eisenquadratat wird ohne Zwischenstufe zwischen 130 °C und 170 °C zum Oxid abgebaut.
Ähnlich reagiert die Manganverbindung. Lediglich die Abbautemperatur liegt etwas höher, nämlich zwischen 170 °C und 180 °C.
Den Kobalt- und Nickelclathraten ist die Kettenverbindung $MC_4O_4 \cdot 4H_2O$ (M= Co, Ni) beigemengt. Das läßt sich an der frühen Wasserabgabe ab 80 °C erkennen. Der Gewichtsverlust beträgt hier 1%. Bis etwa 210 °C steigt die Gewichtsabnahme auf 6% bzw. 7%. Wird die Temperatur weiter erhöht, erfolgt ein rascher Abbau der beiden Präparate zum Oxid.
Die thermische Abbaukurve des Zinkclathrats unterscheidet sich insofern von den übrigen, da sie eine Haltestrecke bei einem Gewichtsverlust von 22% aufzeigt. Nimmt man die Elementaranalyse zu Hilfe (F.II.1.), nach der nur 77% aller Käfige aufgefüllt sind, so würde man für die Bildung des wasserfreien ZnC_4O_4 eine Gewichtsabnahme von 23.8% erwarten. Die Übereinstimmung der beiden Daten ist zufriedenstellend. Steigt die Temperatur über 250 °C, wird auch die Zinkverbindung zum Oxid zersetzt.

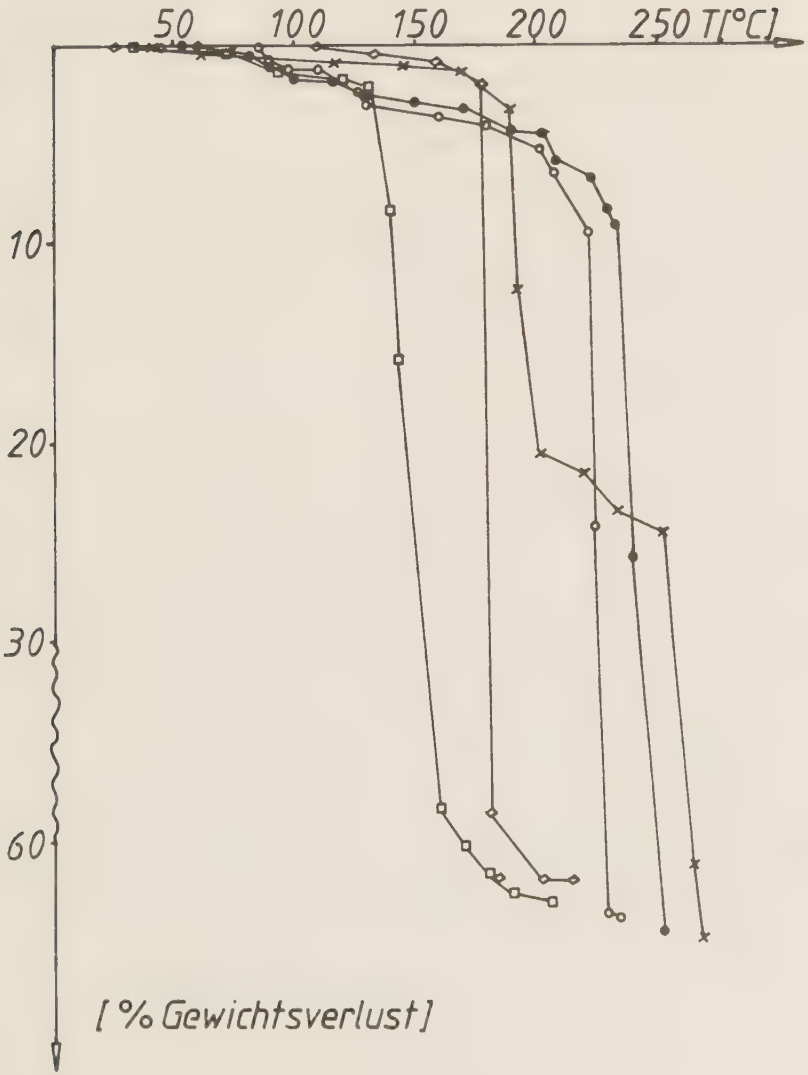
Der Versuch, definierte Benzolclathrate herzustellen, hat nur beim Mangan, Eisen und Kobalt (Abbildung H-10) zum Erfolg geführt. Diese werden ab 150 °C, 170 °C bzw. 190 °C rasch und ohne Zwischenstufen zum Oxid abgebaut. Der dabei beobachtete Gewichtsverlust beträgt für Mangan 62.0%, für Eisen 62.8% und für Kobalt 62.8%. Die erwarteten Gewichtsabnahmen beim Abbau zum Oxid errechnen sich zu 61.7%, 64.9% und 60.5%, wenn man aus den analytischen Daten (F.II.1.) den Auffüllungsgrad der Käfige entnimmt. Nur beim Mangan

Abbildung H-9

Thermischer Abbau des $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot C_2H_5NO_2$

◇ M= Mn ○ M= Co × M= Zn

□ M= Fe ● M= Ni



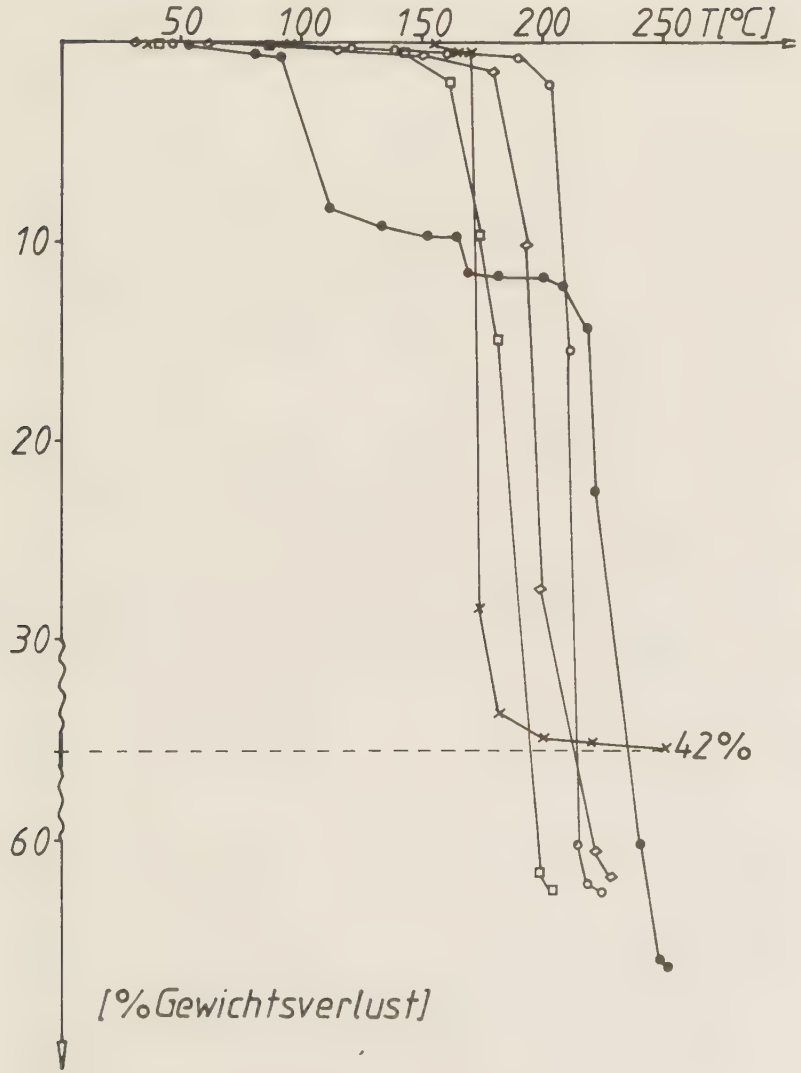
stimmen die beiden Daten gut überein. Man muß allerdings auch berücksichtigen, daß die Berechnung des erwarteten Gewichtsverlustes mit einem Fehler behaftet ist, da das Metall im entstandenen Oxid in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen kann.
Für das Präparat mit Nickel bestätigt die Abbaukurve den analytischen Befund, nach dem überwiegend die Kettenverbindung $NiC_4O_4 \cdot 4H_2O$ vorliegt. Ihr thermischer Abbau entspricht weitgehend dem des reinen $NiC_4O_4 \cdot 4H_2O$ (J.II.3.1.).
Besonders schwierig zu deuten sind die Ergebnisse für das Zinkquadratat. Bei ihr erfolgt ein massiver Gewichtsverlust zwischen 170 °C und 180 °C. Er beträgt 42% der Einwaage. Die Kettenverbindung $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ kann hier nicht vorliegen, da der Gewichtsverlust unter 100 °C vernachlässigbar klein ist. Das Röntgendiagramm zeigt nur Interferenzen der Käfigverbindung (Anhang: Tabelle N-72). Die Fehlergrenze in der Gitterkonstanten ist verhältnismäßig klein.
Man ist zu der Annahme gezwungen, daß zweierlei Käfigkristalle mit praktisch identischen Gitterkonstanten vorliegen. Diese beiden Formen müßten sich im thermischen Abbau unterschiedlich verhalten. Die eine sollte wie die Mehrzahl der Zinkclathrate , zum Beispiel die Edelgasclathrate, zwischen 160 °C und 260 °C stabiles wasserfreies ZnC_4O_4 bilden. Die andere sollte direkt zum Oxid abgebaut werden. Aus den thermischen Abbaukurven würde man die Mengenanteile der beiden Formen von 45% zu 55% berechnen, aus der Elementaranalyse (F.II.1.) würde man ein ähnliches Verhältnis (bezogen auf den C- Gehalt) erhalten, wenn man ein Gemenge aus " leeren " und benzolhaltigen Käfigen annimmt. Die Übereinstimmung der vergleichbaren Daten wäre befriedigend.
Gegen eine solche Deutung mit zwei Käfigphasen spricht die einheitliche Gitterkonstante und der makroskopische Kristallhabitus. Die aus der benzolhaltigen Lösung gewonnene

Abbildung H-10

Thermischer Abbau des $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot C_6H_6$

◇ M= Mn ○ M= Co × M= Zn

□ M= Fe ● M= Ni



Zinkverbindung unterscheidet sich unter dem Mikroskop deutlich von den normalen Käfigstrukturen der Zinkquadratate. Anstelle von würfeligen Teilchen entstanden häufig quadratische Platten.

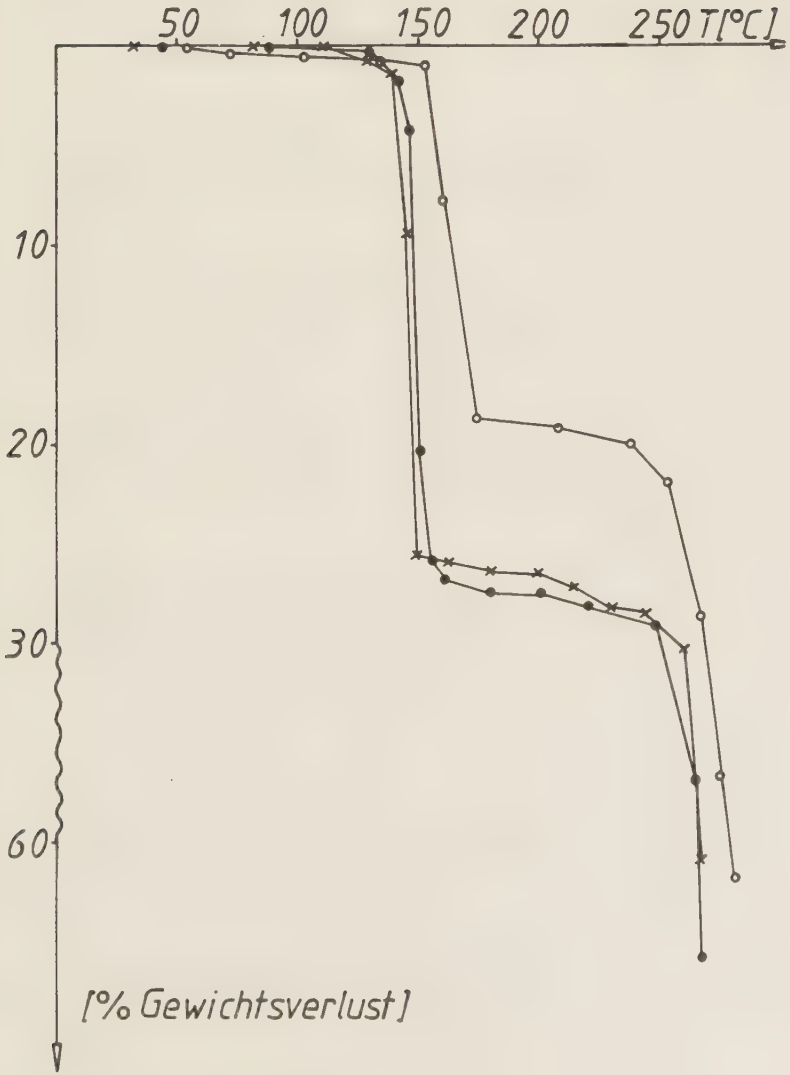
Die Abbildung H-11 zeigt die thermischen Abbaukurven von Zinkclathraten mit Gastmolekülen, deren Molekülform mit Hilfe eines Tetraeders beschrieben werden kann. Es wurden die Clathrate mit Methan, Dichlormethan und Trichlormethan verglichen. Betrachtet man das C- Atom als Zentralatom, so besitzt das Methan vier gleiche und das Dichlormethan und das Trichlormethan zwei unterschiedliche Liganden (Cl und H) in verschiedener Anzahl.
Die thermogravimetrischen Untersuchungen machen deutlich, daß die erhaltenen Abbaukurven der Präparate im Charakter ähnlich sind. Sie besitzen alle eine Zwischenstufe. Die Reaktionstemperatur ist allerdings unterschiedlich. Die Dichlormethan- und Trichlormethanclathrate werden zwischen 140 °C und 160 °C zur wasserfreien Verbindung ZnC_4O_4 abgebaut (Gewichtsverlust für CH_2Cl_2: exp.: 26% ber.: 26.6%; für $CHCl_3$: exp.: 28% ber.: 30.0%). Das Methanclathrat geht

Abbildung H-11

Thermischer Abbau des $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G$

○ G= CH_4 ● G= $CHCl_3$

× G= CH_2Cl_2



erst zwischen 160 °C und 170 °C diese Abbaureaktion zum ZnC_4O_4 ein (Gewichtsverlust: exp.: 19% ber.: 18.9%). Ab 250 °C werden alle drei Verbindungen zum Oxid zersetzt. Es wird ersichtlich, daß das Clathrat mit Methan eine geringfügig höhere thermische Stabilität besitzt. Anscheinend wirkt sich die herabgesetzte Molekülsymmetrie im CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ in einer leichten Destabilisierung der Käfige aus.

In ähnlicher Weise wird die thermische Stabilität der Clathrate durch den Austausch kugelförmiger Gastmoleküle wie Ar gegen lineare Moleküle wie CO und N_2O herabgesetzt (Abbildung H-12).
Die Zinkverbindungen mit N_2O und CO werden bei 140 °C zur wasserfreien Verbindung ZnC_4O_4 abgebaut. Der Gewichtsverlust beträgt 23% (ber..: 22.2%) bzw. 21% (ber.: 20.4%). Das Zinkclathrat mit Argon zeigt erst bei 150 °C eine entsprechende Gewichtsabnahme (exp.: 22% ber.: 21.7%). Die Zwischenstufe ZnC_4O_4 ist bei allen drei Verbindungen bis etwa 260 °C stabil. Bei weiterer Temperaturerhöhung werden sie zum Oxid zersetzt.

In der Abbildung H-13 wird die thermische Stabilität von Zinkclathraten verglichen, deren Gastmoleküle ein für den Käfig eigentlich zu großes Volumen besitzen (1.2.- Dichlorethan, 1.1.1.- Trichlorethan, Trichlorethen).
Von den ausgewählten Verbindungen verliert die 1.1.1.- Trichlorethanverbindung bei 130 °C 28%, die 1.2.- Dichlorethanverbindung bei 140 °C 26% und die Trichlorethenverbindung bei 150 °C 19% an Gewicht. Geht man davon aus, daß sich in allen Fällen die wasserfreie Verbindung ZnC_4O_4 bildet, wäre eine Gewichtsabnahme von 31%, 28% bzw. 31% zu erwarten. Die Übereinstimmung der berechneten und der ermittelten Daten ist für das 1.1.1.- Trichlorethan- und das 1.2.- Dichlorethanquadratat befriedigend, wenn man berücksichtigt, daß sich

Abbildung H-12

Thermischer Abbau des $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G$

× G= Ar ○ G= N_2O

● G= CO

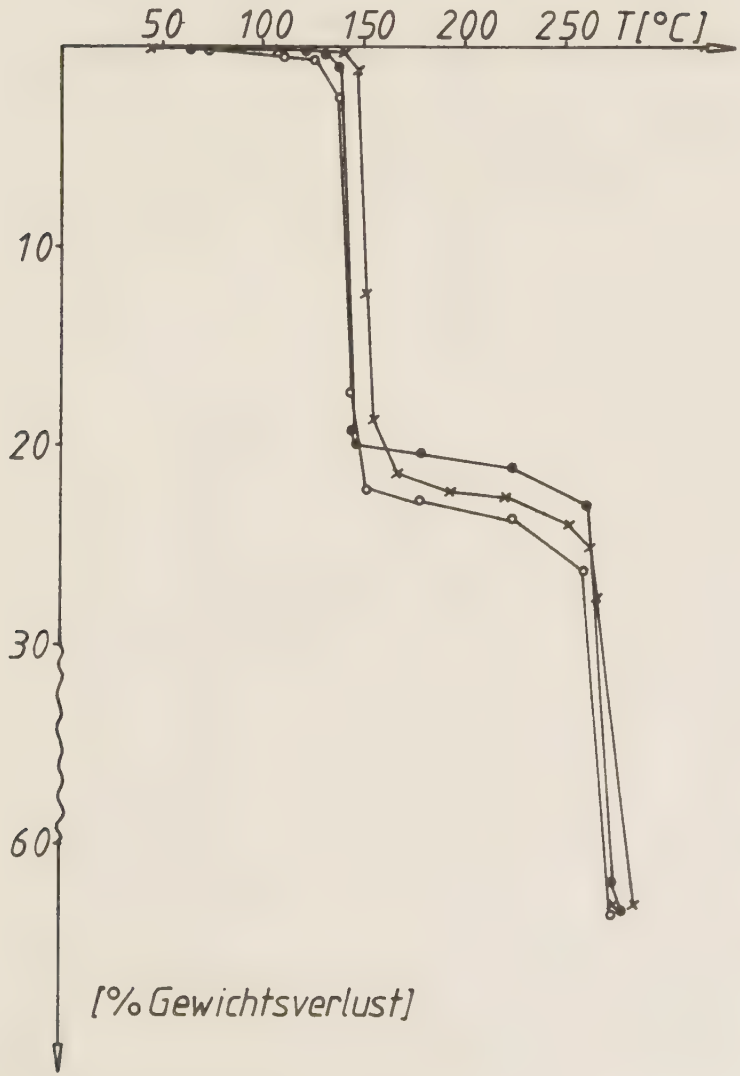
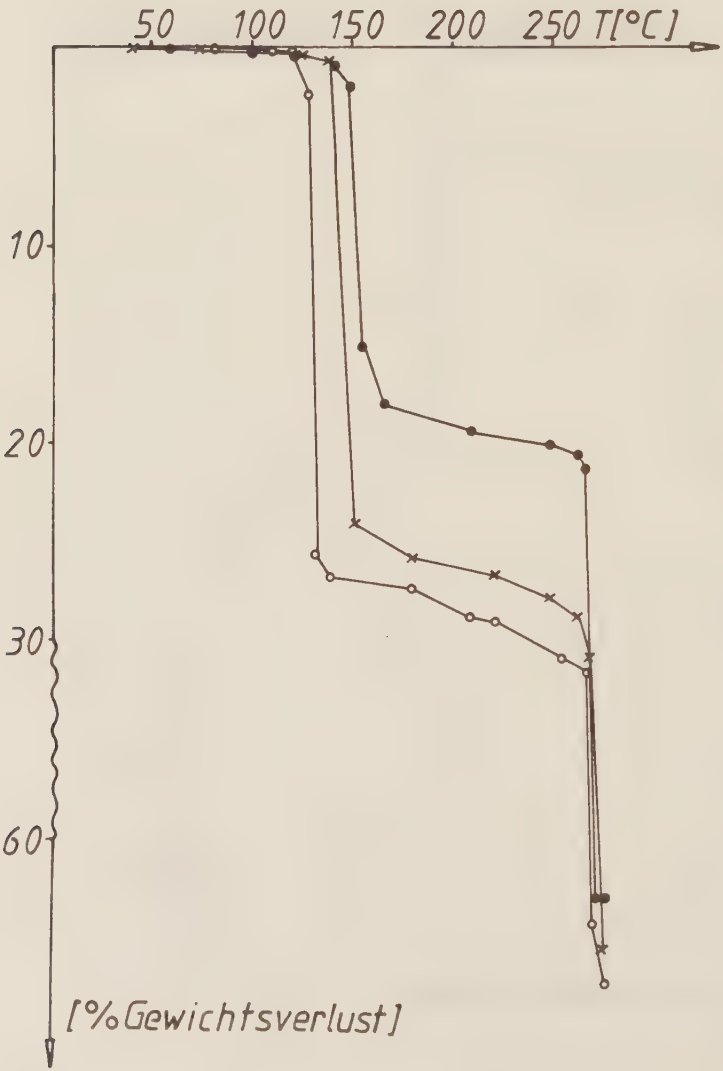


Abbildung H-13

Thermischer Abbau des $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G$

× G= $Cl(CH_2)_2Cl$ ○ G= Cl_3CCH_3

● G= Cl_2CCHCl



eventuell noch Zersetzungsprodukte im ZnC_4O_4 befinden. Im Falle der Trichlorethenverbindung ist die Differenz der beiden Werte recht groß. Jedoch bestätigt die zu geringe beobachtete Gewichtsabnahme die Ergebnisse der Elementaranalyse (F.II.1.). Beides deutet darauf hin, daß nur ein geringer Teil aller Käfige aufgefüllt ist. Röntgenographisch spricht für diese Deutung die Tatsache, daß die Gitterkonstanten der Trichlorethenverbindung praktisch identisch mit den Werten für die " leeren " Zinkkäfige (F.II.2.) sind. Die Fehlergrenze der Gitterkonstanten für die Trichlorethenverbindung ist außerdem um den Faktor 2 größer als für normale, einheitliche Verbindungen.

J. Kettenverbindungen

Die Quadratate mit Kettenstruktur sind unter verschiedenen Gesichtspunkten besonders interessant. Präparativ scheiden sie sich aus Lösungen der gleichen Zusammensetzung ab wie die Käfigverbindungen, solange die Temperatur einen bestimmten Grenzwert nicht überschreitet. Dies drängt den Schluß auf, daß in diesem Fall die Entscheidung Ketten- oder Käfigverbindung von der Energetik der möglichen Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen beeinflußt wird.

Die Hohlräume in der Gerüststruktur haben von ihrer Begrenzung her einen überwiegend hydrophoben oder organophilen Charakter. Es erscheint daher naheliegend, daß ausgeprägt hydrophile Moleküle normalerweise nicht eingebaut werden. Dazu gehören zum Beispiel Wasser, Ethylenglykol oder Glycerin.
Der hydrophile Charakter hängt mit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zusammen. Der energetische Einfluß der Wasserstoffbrückenbindungen wird mit steigender Temperatur geringer. Oberhalb 50 °C bis 70 °C ist er in der Regel vernachlässigbar.
Um einen Käfig aufzufüllen, müßten zwei oder drei Wassermoleküle eingebaut werden. Für diese wäre aber dann in einer dichten Anordnung die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken außerordentlich ungünstig, sodaß das System in eine andere Struktur ausweicht.

Da bisher nur die kettenförmige Zinkverbindung $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ ausführlich beschrieben wurde (5), sollten durch Ersatz des Zinks durch verschiedene Übergangsmetallionen weitere Kettenverbindungen synthetisiert werden. In dieser Arbeit wurde versucht, das Zinkkation durch Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+} und Ni^{2+} auszutauschen.

Zwischen der Käfig- und der Kettenverbindung besteht eine strukturelle Verwandtschaft. Besonders wichtig ist aber, daß die Kettenverbindung als Ausgangsstoff für die Synthese von Käfigverbindungen in einer Festkörperreaktion dienen kann. Diese Reaktionsmöglichkeit unterscheidet die in der vorliegenden Arbeit behandelten Clathrate von allen früher bekannten Käfigverbindungen und verdient deshalb besondere Aufmerksamkeit.

J.I. Darstellung

$MnC_4O_4 \cdot 4H_2O$

Zu 10 ml einer 0.1m wäßrigen Natriumquadratatlösung gibt man 10 ml einer 1m wäßrigen Ascorbinsäurelösung und 5 ml einer 1m wäßrigen Sorbitlösung. Gleichzeitig bereitet man 10 ml einer 0.1m wäßrigen $Mn(NO_3)_2$- Lösung. Beide Lösungen werden auf 0 °C bis 4 °C abgekühlt und dann vermischt. Die Mischungen läßt man weiterhin im Kühlen einige Tage stehen. Die Temperatur soll 4 °C nicht überschreiten, da ansonsten eine Verunreinigung durch die Käfigverbindung auftreten kann. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die farblosen Kristalle nicht wie üblich abgesaugt und getrocknet werden, sondern bei 4 °C in der Mutterlauge verbleiben und erst kurz vor ihrer Verwendung vorsichtig herausgenommen und mit einem Filterpapier abgetrocknet werden.

$FeC_4O_4 \cdot 4H_2O$

Man gibt zu 10 ml einer 0.1m wäßrigen Natriumquadratatlösung die gleiche Menge einer 1m wäßrigen Kaliumbromidlösung. Ebenso stellt man sich ein Gemisch aus 10 ml einer 0.1m Eisensulfatlösung und 2.5 g Ascorbinsäure her. Beide werden auf etwa 4 °C abgekühlt. Danach werden die Lösungen zusammengegeben und weiterhin noch gekühlt. Nach einigen Tagen entstehen feine, gelbe Nadeln, die zu Bündeln zusammengewachsen sind. Die Kristalle filtriert man ab, wäscht mit kaltem Wasser nach und trocknet an der Luft.

$CoC_4O_4 \cdot 4H_2O$

Sowohl 10 ml einer 0.1m wäßrigen $Co(NO_3)_2$- Lösung als auch ein Gemisch aus 10 ml einer 0.1m wäßrigen Natriumquadratatlösung und 5 ml einer 1m Sorbitlösung werden etwa 24 h im Kühlschrank bei 4 °C aufbewahrt. Man gibt beide Lösungen zusammen und kühlt weiterhin einige Tage. Es entstehen kleine nadelige, rote Kristalle, die zu kugeligen Büscheln zusammengewachsen sind. Diese werden abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.
Bei der Darstellung der Eisen- und Kobaltverbindung soll die Temperatur 10 °C nicht überschreiten.

$NiC_4O_4 \cdot 4H_2O$

Zu einem Gemisch aus 10 ml einer 0.1m wäßrigen Natriumquadratatlösung und 10 ml einer 1m Kaliumbromidlösung gibt man 10 ml einer 0.1m $Ni(NO_3)_2$- Lösung. Man läßt mehrere Tage bei Raumtemperatur stehen. Die feinen, grünen Kristalle filtriert man ab, wäscht mit Wasser nach und läßt an der Luft trocknen.
Die Kettenverbindungen sind nicht unbegrenzt haltbar. Sie reagieren empfindlich auf Temperaturerhöhungen. Meist wandeln sie sich dann langsam in die Käfigverbindungen um.

Wichtig ist, daß für das Ansäuern der Lösungen eine Säure verwendet wird, welche von ihren Moleküldimensionen her nicht in die Käfige paßt. Ansäuern mit Essigsäure zum Beispiel kann leicht zu Käfigverbindungen führen, weil undissoziierte Essigsäuremoleküle eingeschlossen werden können. Aus diesem Grund wurde im vorliegenden Fall immer Ascorbinsäure verwendet.
Der Sorbitzusatz verzögert das Kristallwachstum und führt in der Regel zu besser ausgebildeten Kristallen.
Die Bedeutung der übrigen Anionen ist unklar. Die Verwendung von Kaliumbromid in den oben angegebenen Vorschriften beruht auf der Beobachtung, daß die Kettenverbindung aus der bromidhaltigen Lösung reiner zu erhalten war als aus elektrolytärmeren Ansätzen. Daß die absolute Ionenkonzentration für die Kristallisation wesentlich ist, wurde bereits von Riegler (5) beobachtet. Er hat zum Beispiel die k u b i s c h e Käfigverbindung mit eingeschlossenen Essigsäuremolekülen aus elektrolytarmen Lösungen erhalten; bei hoher ionaler Konzentration hat sich unter sonst gleichen Bedingungen die t r i k l i n e Phase gebildet.

J.II. Analytische Daten

J.II.1. Elementaranalyse

Von allen Verbindungen wurden der C-, H- und M- Gehalt bestimmt. In der Tabelle J-1 werden die erhaltenen Daten zusammengestellt.
Wie ein Vergleich der berechneten und der beobachteten Werte zeigt, besteht im allgemeinen eine recht gute Übereinstimmung. Lediglich im Fall der Kobaltverbindung tritt eine stärkere Abweichung auf. Geht man davon aus, daß das Kobaltquadratat nachweislich durch 20% Käfigverbindung $(CoC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$ verunreinigt ist, kann man auch hier eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung

erreichen (ber.: C 20.45% H 3.05% Co 25.09%).

Tabelle J-1
Elementaranalyse der Kettenverbindungen $MC_4O_4 \cdot 4H_2O$

M	berechnet			experimentell		
	C	H	M	C	H	M
Mn	20.10%	3.37%	22.98%	19.91%	3.31%	22.20%
Fe	20.02%	3.36%	23.27%	20.30%	3.28%	22.97%
Co*	19.77%	3.32%	24.25%	20.63%	2.91%	25.21%
Ni	19.79%	3.32%	24.18%	19.82%	3.20%	24.10%

* Meßwerte für verunreinigtes Präparat; berechnete Werte für die reine Verbindung

J.II.2. Röntgenographische Daten

Von allen Verbindungen wurden Guinieraufnahmen mit Silicium als Eichsubstanz angefertigt. Die Indizierung der ermittelten Reflexe erfolgte mit dem Programm " PULVERS ". Alle Verbindungen kristallisieren monoklin. In den Kobaltproben treten neben den Interferenzen der monoklinen Verbindung auch Reflexe der Käfigverbindung auf. Bis zu 20% der beobachteten Reflexe konnten kubisch indiziert werden.
In der Tabelle J-2 sind die gefundenen Daten zusammengefaßt. Die Werte in den Klammern entsprechen den Standardabweichungen. Die vollständigen Pulverdiagramme mit der Indizierung finden sich im Anhang (Tabellen N-74 bis N-77). Der Vollständigkeit halber sind in Tabelle J-2 auch die Daten für die Zinkverbindung(5) mitaufgenommen worden.

Tabelle J-2

Gitterkonstanten und Elementarzellenvolumen V_{EZ} der Kettenverbindungen

Verbindung	Achsen (pm)	Winkel (grd)	$V_{EZ} \cdot 10^8$ (pm^3)
$MnC_4O_4 \cdot 4H_2O$	a= 906.1 (1.6)	α= 90.0	
	b= 1351.7 (2.4)	β= 95.4	8.15
	c= 668.7 (1.2)	γ= 90.0	
$FeC_4O_4 \cdot 4H_2O$	a= 904.0 (2)	α= 90.0	
	b= 1339.3 (2)	β= 98.8	8.11
	c= 677.5 (1)	γ= 90.0	
$CoC_4O_4 \cdot 4H_2O$	a= 898.7 (1.4)	α= 90.0	
	b= 1340.2 (2.1)	β= 99.6	8.00
	c= 673.2 (1.0)	γ= 90.0	
$NiC_4O_4 \cdot 4H_2O$	a= 893.4 (3)	α= 90.0	
	b= 1326.0 (4)	β= 99.4	7.83
	c= 669.8 (2)	γ= 90.0	
$ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$	a= 901.2 (2)	α= 90.0	
	b= 1333.6 (3)	β= 99.3	8.00
	c= 674.6 (2)	γ= 90.0	

Es zeigt sich, daß das Elementarzellenvolumen V_{EZ} vom Mangan zum Nickel sinkt und zum Zink wieder etwas ansteigt. Auch hier findet man also den Hinweis auf die Extra- Oktaeder- Ligandenfeldstabilisierung. Die Änderung des Elementarzellenvolumens V_{EZ} beruht im wesentlichen auf einer Veränderung der a- und b- Achse. Die Länge der c-Achse wird durch die Kationen nur geringfügig beeinflußt. Eine Erklä-

rung dafür wird in der zusammenfassenden Diskussion der Kristallstruktur in einem späteren Kapitel gebracht.

J.II.3. Abbau der Kettenverbindungen

J.II.3.1. Thermischer Abbau im Trockenschrank

Für den thermischen Abbau wurden zwischen 30 mg und 70 mg der Proben in Wägegläschen eingewogen. Die Temperaturerhöhung erfolgte im Durchschnitt in 10 °C Schritten. Vor jeder Veränderung der Temperatur wurde Gewichtskonstanz abgewartet und überprüft. Nach jedem größeren Gewichtsverlust wurden Debye- Scherrer- Aufnahmen angefertigt.

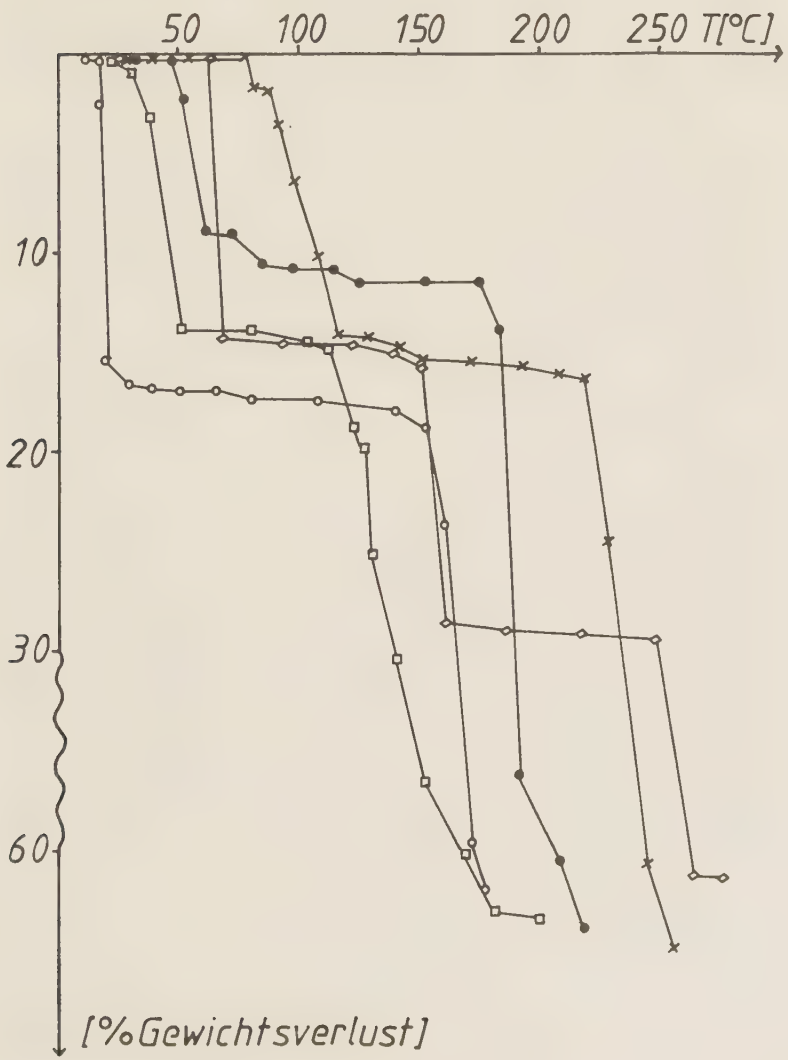
In Abbildung J-1 sind die Abbaukurven graphisch dargestellt. Die Zinkverbindung wurde wieder wegen der Vollständigkeit miteingezeichnet.
Besondere Probleme ergeben sich für den thermischen Abbau der Manganverbindung. Zum einen haftet nach der Abtrennung von der Mutterlauge noch Restlösung an den Kristallnadeln, und zum anderen erfolgt die quantitative Umwandlung zur Käfigverbindung bereits bei Raumtemperatur. Deshalb war es notwendig, eine Apparatur zu verwenden, bei der die Anfangstemperatur für die Messungen bei etwa 10 °C eingestellt werden kann. Dazu eignete sich ein Thermostat mit Heizspirale und Kühlschlange. In die Kühlflüssigkeit (hier Wasser) wurde ein großes Reagenzglas eingesetzt, in dessen unteren Teil 25- prozentige Schwefelsäure zur Aufnahme des bei der Umwandlung freiwerdenden Wassers eingefüllt wurde. In den oberen Teil wurde ein Drahtgestell installiert, in dem sich das Präparat befand.
Die Temperatur wurde nach Gewichtskonstanz der Probe (meistens nach 24 h) in Schritten von 2 °C erhöht. Nach Erreichen von etwa 30 °C wurde der thermische Abbau im Trockenschrank fortgesetzt.

Abbildung J-1

Thermischer Abbau der Kettenverbindungen $MC_4O_4 \cdot 4H_2O$

○ M= Mn ● M= Co ◇ M= Zn

□ M= Fe × M= Ni



Die Tabellen J-3 bis J-6 fassen die Ergebnisse aus den Röntgenaufnahmen zusammen. In der linken Spalte sind die d- Werte der Kettenverbindungen aufgeführt. Ausgehend von diesen Daten finden sich in den mittleren Spalten die beobachteten d-Werte der verschiedenen Abbauprodukte. Zum besseren Vergleich wurden in der rechten Spalte die Reflexe einer Käfigverbindung aufgelistet. Im Falle der Eisen-, Kobalt- und Nickelverbindungen wurden die d- Werte der jeweiligen Kryptonclathrate eingesetzt. Für das Manganquadratat mußte auf das Pulverdiagramm des Käfigs mit 1.2.-Dichlormethan zurückgegriffen werden, da das entsprechende Kryptonclathrat bis jetzt nur triklin zu erhalten war.
Bei den Röntgenaufnahmen der Ausgangsverbindungen und der zu vergleichenden Käfigverbindungen handelt es sich um Guinier- und bei denen der Abbauprodukte um Debye-Scherrer- Aufnahmen. Die drei intensivsten, beobachteten Reflexe jeder Pulveraufnahme sind in den Tabellen unterstrichen.
Die Zuordnung der einzelnen Interferenzen der Abbauprodukte dem monoklinen Ausgangspräparat oder der kubischen Käfigverbindung wurde durch kleine Buchstaben (m= monoklin; k= kubisch) deutlich gemacht. Treten bei einem d- Wert beide Buchstaben auf, so kann der Reflex sowohl kubisch als auch monoklin indiziert werden. In einzelnen Fällen sind zu dem beobachteten d- Wert der Abbauprodukte direkt hkl- Werte angegeben. Das bedeutet, daß dieser Reflex in den Pulverdiagrammen der angeführten Ketten- bzw. Käfigverbindung nicht beobachtet wurde, aber trotzdem dem jeweiligen System zuzuordnen ist.

Tabelle J-3

d- Werte der thermischen Abbauprodukte des $MnC_4O_4 \cdot 4H_2O$

Ausgangspräparat monoklin		Abbauprodukte T= 20.7 °C	Käfigverbindung kubisch	
(hkl)	d (pm)	d (pm)	d (pm)	(hkl)
		831 (k/200)		
(110)	752			
(020)	677			
		587 (k)	586	(220)
(021)	472	477 (k)	479	(222)
(200)	451			
		414 (k)	414	(400)
(130)	404			
(220)	376		371	(420)
($1\bar{3}1$)	339			
(040)	337	338 (m+k/422)		
(041)	303			
(310)	294	294 (m+k)	293	(440)
(240)	271	276 (k)	277	(600)
(311)	260	262 (m+k)	263	(620)
(132)	252		259	(621)
(330)	250	250 (m+k)	250	(622)
(241)	245		240	(444)
(151)	239		237	(632)
(060)	225		230	(640)
(420)	214		222	(642)
($\bar{3}32$)	208	207 (m+k)	208	(800)
(152)	202			
(421)	199		196	(822)
(261)	191	190 (m+k)	191	(662)
(440)	187	185 (m+k)	186	(840)
(171)	181	180 (m+k)	181	(842)
(402)	179			

Beim Vergleich der Abbaukurven in Abbildung J-1 fällt auf, daß die einzelnen Umwandlungsstufen unterschiedlich scharf ausgeprägt sind. So ist zum Beispiel die Umwandlung der Zink- oder Manganverbindung innerhalb eines Temperaturintervalls von 3 °C weitgehend abgeschlossen. Bei der Kobaltverbindung erstreckt sie sich über einen Bereich von 15 °C. Besonders schleppend verläuft die Umwandlung bei der Eisen- und Nickelverbindung. Wichtig erscheint in diesem Zusammenhang, daß die Schärfe der Umwandlung bei verschieden hergestellten Präparaten mit ein und demselben Kation sehr unterschiedlich sein kann. Besonders auffällig war dies bei der Kobaltverbindung.

Solche kleineren Unterschiede in der Reproduzierbarkeit können aufgrund der Realstruktur leicht verstanden werden. Die Idealstruktur, wie sie von Riegler (5) röntgenographisch bestimmt wurde, postuliert praktisch unendlich lange Kettenmoleküle. Eine detaillierte Verfeinerung der Werte von Riegler hat gezeigt, daß die Ketten eine endliche Länge haben. Der Kettenabbruch wird erzielt durch Kationenleerstellen bzw. Quadratatleerstellen. Für den von Riegler untersuchten Kristall betrug die mittlere Moleküllänge $1.9 \cdot 10^4$ pm und das mittlere Molekulargewicht ca. 6000. Die Defektkonzentration hängt offensichtlich von den Darstellungsbedingungen ab. Sie beeinflußt anscheinend aber auch die Temperatur der ersten Wasserabgabe und den Entwässerungsverlauf. Es liegt die Vermutung nahe, daß der Abbau um so eher einsetzt, je größer die Leerstellenkonzentration ist, das heißt , je kleiner das mittlere Molekulargewicht der Ketten ist. Die Breite des Umwandlungsintervalls hängt wahrscheinlich mit der Homogenität der Molekulargewichtsverteilung zusammen. Eine quantitative Bestätigung dieses Befundes erfordert das eingehende Studium einer größeren Zahl von Einkristallen, die bei unterschiedlichen Bedin-

gungen gezüchtet wurden. Eine solche Untersuchung konnte in der vorliegenden Arbeit nicht mehr untergebracht werden.

Unabhängig von diesen Schwankungen ergibt sich allgemein, daß die Dehydratationstemperaturen $MC_4O_4 \cdot 4H_2O \longrightarrow MC_4O_4 \cdot 2H_2O + 2\ H_2O$ von der Mangan- zur Zinkverbindung systematisch ansteigt. Eine Ausnahme macht die Nickelverbindung; sie weist mit Abstand die höchste Entwässerungstemperatur auf. Als erste über einen weiten Temperaturbereich hinweg stabile Abbaustufe entsteht nach Abgabe von zwei Wassermolekülen. Die Stabilität der auf diese Weise gebildeten Käfige entspricht den Erfahrungen, die mit den Einschlußverbindungen gemacht wurden. Bei höheren Temperaturen werden die Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Nickelverbindungen ohne weitere Zwischenstufe zum Oxid abgebaut. Diese Zersetzungstemperatur ist beim Eisen am niedrigsten; sie steigt vom Eisen über das Mangan und Kobalt zum Nickel stark an. Die Zinkverbindung weicht in ihrem thermischen Abbau von den übrigen Verbindungen ab. Hier tritt zwischen 160 °C und 250 °C eine ausgeprägte Zwischenstufe auf, eh die Zersetzung zum Oxid erfolgt.

Im einzelnen läßt sich das thermische Verhalten wie folgt beschreiben.

Das Manganquadratat verliert bei 20.7 °C 15.5% seines Gewichts, das der Abgabe von zwei Wassermolekülen entspricht (ber.: 15.1%). Das bedeutet, daß sich hier der " leere " Käfig $(MnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$ gebildet hat. Dies wird durch die Röntgenaufnahme in Tabelle J-3 bestätigt. Die ermittelten d- Werte der Abbauprodukte bei 20.7 °C stimmen mit denen der Käfigverbindung gut überein. Der Begriff " leerer " Käfig wurde in Anführungszeichen gesetzt. Analytisch konnte nicht ausgeschlossen werden, daß bei der Festkörperreaktion Gasmoleküle aus der Luft eingebaut wurden.

Tabelle J-4

d- Werte der thermischen Abbauprodukte des $FeC_4O_4 \cdot 4H_2O$

Ausgangspräparat monoklin		Abbauprodukte		Käfigverbindung kubisch	
		T= 47 °C	T= 128 °C		
(hkl)	d (pm)	d (pm)	d (pm)	d (pm)	(hkl)
		821(k/200)	821(k/200)		
(110)	744				
(020)	670				
		579(k)	581(k)	582	(220)
($\bar{1}$11)	532				
(111)	469	473(k)	474(k)	472	(222)
(200)	447				
		410(k)	410(k)	409	(400)
(220)	372			366	(420)
($\bar{1}$31)	354				
(002)	335		332(k/422)		
(022)	299				
(112)	292	290(k)	290(k)	290	(440)
(240)	268	273(k)	273(k)	273	(600)
($\bar{2}$41)	257	259(m+k/620)	259(m+k/620)		
(202)	250				
(330)	248	247(m+k)	247(m+k)	247	(622)
($\bar{3}$31)	243				
(042)	237		237(m+k/444)		
(331)	223		227(k/640)		
($\bar{1}$13)	222				
($\bar{2}$42)	219		219(m)		
(061)	212				
(113)	207	205(m+k)	205(m+k)	205	(800)
($\bar{1}$33)	201				
(260)	200				
($\bar{3}$51)	197				
(133)	189	188(m+k)	188(m+k)	188	(622)
(440)	186	183(k)	183(k)	183	(840)
(171)	179	179(m+k/842)	179(m+k/842)		

Tabelle J-5

d- Werte der thermischen Abbauprodukte des $CoC_4O_4 \cdot 4H_2O$

Ausgangspräparat monoklin		Abbauprodukte T= 72.0 °C	Käfigverbindung kubisch	
(hkl)	d (pm)	d (pm)	d (pm)	(hkl)
		815 (k)	815	(200)
(110)	741			
		575 (k)	575	(220)
($\bar{1}$10)	531			
(111)	464	470 (k)	470	(222)
(200)	444			
		406 (k)	406	(400)
(220)	368		363	(420)
($\bar{1}$31)	354			
(002)	332	333 (m+k/ 422)		
(310)	288	288 (m+k)	287	(440)
(240)	267	270 (k)	271	(600)
($\bar{2}$41)	257	258 (m+k)	257	(620)
		245 (k)	245	(622)
		235 (k/444)		
(113)	204	203 (m+k)	203	(800)
(421)	192	187 (k)	186	(662)
($\bar{1}$71)	182	181 (m+k)	182	(840)
(153)	164	166 (k)	166	(844)

Die Eisenverbindung folgt bei 47 °C mit einem Gewichtsverlust von 13.5%. Der berechnete Wert für die Abgabe der beiden Wassermoleküle zur Bildung des " leeren " Käfigs $(FeC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$ beträgt 15.0 %. Die Differenz der beiden Daten hat ihren Grund vermutlich darin, daß zum einen die zwei Wasser noch nicht vollständig verloren wurden und zum anderen, daß sich teilweise ein mit Luft gefüllter Käfig $(FeC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot N_2/O_2$ (ber.: 10.8%) gebildet hat. Auf alle Fälle zeigt die Röntgenaufnahme (Tabelle J-4) die Reflexe des kubischen Käfigs. Ein recht ähnliches Röntgendiffraktogramm (Tabelle J-4) wird von der Probe bei 128 °C erhalten. Hier hat das Eisenquadratat 20.0% seines ursprünglichen Gewichts verloren. Das entspricht ungefähr der Abgabe von drei Wassermolekülen (ber.: 22.5%). Das heißt, daß die entstandene Käfigverbindung bereits einer weiteren Abbaureaktion zum Oxid unterlegen ist.
Das Kobaltquadratat verliert bereits bei 52 °C etwa 2% an Gewicht, jedoch kann man erst bei 72 °C eine Abnahme von 10.6% bemerken. Diesen Befund kann man der Tatsache zuordnen, daß etwa 70% der Probe zwei Wassermoleküle abgegeben haben (= 10.4%) und der " leere " Käfig $(CoC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$ entstanden ist. Nimmt man die Röntgenaufnahme (Tabelle J-5) zu Hilfe, erkennt man vorwiegend Reflexe des kubischen Gittergerüsts.
Das Nickelquadratat geht als letzte Verbindung die Festkörperumwandlung ein. Bei 82 °C hat sie 1.7% (Abbildung J-1) und bei 102 °C 8.0% ihres Gewichts verloren. Bei 102 °C haben sich etwa 55% der Kettenverbindung in den Käfig umgewandelt. Die Ketten- und Käfigverbindung liegen nebeneinander vor. Diese Beobachtung läßt sich mit der angefertigten Pulveraufnahme bestätigen, deren d- Werte in Tabelle J-6 aufgelistet sind. Die erhaltenen Reflexe lassen sich monoklin und kubisch indizieren. Bei 116 °C steigt der gesamte, experimentelle Gewichtsverlust auf 14.3% an. Das heißt, die Probe hat durchweg zwei Wassermoleküle ver-

Tabelle J-6

d-Werte der thermischen Abbauprodukte des $NiC_4O_4 \cdot 4H_2O$

Ausgangspräparat monoklin		Abbauprodukte			Käfigverbindung kubisch	
		T= 102°C	T= 116°C	T= 228°C		
(hkl)	d (pm)	d (pm)	d (pm)	d (pm)	d (pm)	(hkl)
		804 (k)	808 (k)	808 (k)	807	(200)
(110)	734	734 (m)	741 (m)			
(020)	663	661 (m)	666 (m)			
		570 (k)	570 (k)	570 (k)	570	(220)
($\bar{1}$11)	528	529 (m)	529 (m)			
(111)	461	462 (m)	464 (k)	466 (k)	466	(222)
(200)	440	439 (m)	443 (m)			
		402 (k)	402 (k)	402 (k)	403	(400)
(130)	394					
		367 (m/220)	368 (m/220)		361	(420)
($\bar{1}$31)	351	350 (m)	351 (m)			
(002)	330	330 (m+k/422)	330 (m+k/422)	333 (m+k/422)		
(131)	328					
($\bar{1}$12)	318	319 (m)				
(310)	287	286 (m+k)	287 (m+k)	286 (m+k)	285	(440)
		269 (k)	269 (k)	269 (k)	269	(442)
(240)	265	265 (m)	265 (m)			
($\bar{2}$41)	255	255 (m+k)	255 (m+k)	255 (m+k)	255	(620)
(202)	246					
(330)	245	244 (m+k)	244 (m+k)	243 (m+k)	243	(622)
($\bar{3}$31)	240	240 (m)	241 (m)			
(042)	234	234 (m)				
(331)	220	224 (m)				
($\bar{1}$13)	219	220 (m)				
($\bar{2}$42)	217	217 (m)				
(061)	210	210 (m)				
(420)	209	207 (m)				
(113)	203	201 (m+k)	202 (m+k)	201 (m+k)	202	(800)
($\bar{1}$13)	199	199 (m)				

Fortsetzung von Tabelle J-6

		T= 102°C	T= 116°C	T= 228°C		
(242)	198		198(m)			
($\bar{3}$51)	195	195(m)				
(133)	187					
(440)	184		185(m+k)	185(m+k)	185	(662)
($\bar{1}$71)	180	180(m+k)	181(m+k)	180(m+k)	180	(840)
(171)	177		177(m)			
($\bar{5}$11)	176	176(m+k)			176	(842)
($\bar{2}$62)	175					
		165(k/ 844)	165(k/ 844)	165(k/ 844)		
($\bar{3}$71)	158	160(m)				
(333)	154		155(m+k)	155(m+k)	155	(1022)

loren und sich in den " leeren " Käfig $(NiC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$ umgewandelt (ber.: 14.8%). Hier zeigt die Röntgenaufnahme (Tabelle J-6) nur noch wenige Reflexe der monoklinen Kettenverbindung. Diese Linien konnten in der Röntgenaufnahme bei 228 °C nicht mehr beobachtet werden. Die exakte Temperatur für das endgültige Verschwinden der monoklinen Reflexe konnte nicht genau festgestellt werden, da der Temperaturintervall zwischen 116 °C und 228°C relativ groß gewählt wurde. Allerdings ist zu vermuten, daß bei etwa 150 °C das Präparat vollständig zum Käfig reagiert hat, da ab dieser Temperatur die thermische Abbaukurve keinen deutlichen Gewichtsverlust bis 228 °C aufzeigt.
Die Substanz hat bei 228 °C 24.6% ihres Gewichts verloren. Das bedeutet, daß vermutlich die Zersetzung des Käfigs zum Oxid schon begonnen hat.

Die Zinkverbindung geht bei 67 °C die Reaktion zum " leeren " Käfig $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$ ein. Der beobachtete Gewichtsverlust beträgt 14.4% (ber.: 14.4%). Diese Verbindung bleibt bis etwa 150 °C stabil. Danach gibt das Zinkquadratat weitere zwei Wassermoleküle ab und bildet die Verbindung ZnC_4O_4 (ber.: 28.9% exp.: 28.9%). Das erhaltene Pulverdiagramm (5) der Probe bei dieser Temperatur weist keine Reflexe der kubischen Gerüststruktur mehr auf. Vermutlich ist hier die Käfigstruktur weitgehend zerstört. Ein für diesen Fall sehr interessanten thermischen Abbau an guten Einkristallen zu dieser Stufe steht noch aus.
Bei weiterer Temperaturerhöhung erfolgt ein stufenloser Abbau zum Oxid.

J.II.3.2. Abbau im Exsikkator über Trockenmittel

Das Zinkquadratat $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ gibt seine beiden Wassermoleküle zur Bildung des Käfigs bereits bei Raumtemperatur ab, wenn man den Wasserdampfpartialdruck über der Probe erniedrigt. Als Trockenmittel sind P_4O_{10} und $Mg(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$. geeignet. Die Reaktion ist nach 72 h abgeschlossen. Eine weitere Abgabe der restlichen Wassermoleküle zur wasserfreien Verbindung ZnC_4O_4 konnte nicht beobachtet werden.

Analoge Untersuchungen wurden an den Eisen-, Kobalt- und Nickelverbindungen vorgenommen. Hierzu wurden ebenfalls die Proben in den Exsikkator über P_4O_{10} bzw. $Mg(ClO)_4 \cdot 2H_2O$ gestellt. Zusätzlich wurde der Exsikkator evakuiert. Die Substanzen wurden anfangs alle 12 h und später alle 24 h gewogen.
Nach insgesamt vier Wochen konnte nur beim Kobaltquadratat ein Gewichtsverlust festgestellt werden. Dieser entsprach formal der Abgabe von einem Wassermolekül (exp.: 7.5% ber.: 7.4%). Da jedoch die Probe mit der Käfigverbin-

dung verunreinigt war, entspricht dies natürlich in Bezug auf die Kettenverbindung einer weitergehenden Entwässerung. Röntgenographisch war der Käfig $(CoC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$ neben noch nicht abgebauten $CoC_4O_4 \cdot 4H_2O$ zu finden.
Ein Vergleich des Abbaus über Trockenmittel mit dem thermischen Abbau ergibt formale Widersprüche. Die zur Zersetzung notwendige Energie steigt in der Reihenfolge Mn- < Fe- < Co- < Zn- < Ni- Verbindung. Über P_4O_{10} sind bei Raumtemperatur aber nur die Zink- und sehr langsam die Kobaltverbindung abzubauen. Die Manganverbindung ist bei Raumtemperatur auch ohne Trockenmittel nicht mehr stabil.
Es wurden unter anderem zwei Wege beschritten, um eine Erklärung für die gemachte Beobachtung zu erhalten. Zum einen wurden die Hydratationsenthalpien der einzelnen zweiwertigen Übergangsmetallionen und zum anderen die Elementarzellenvolumenänderung bei der Umwandlung der Kette in den Käfig betrachtet.
Überlegungen dieser Art sind deshalb sinnvoll,da zum Beispiel die Tatsache, wie leicht die Wassermoleküle der Kettenverbindung abgegeben werden, vermutlich nicht unwesentlich die Umwandlungsreaktion beeinflußt.
Der Gang der Hydratationsenthalpien für die Metallionen ist folgendermaßen: Mn < Fe < Co ≈ Zn < Ni (27). Der höchste Wert wird beim Nickel und der niedrigste beim Mangan erreicht. Für die Umwandlung der kettenförmigen Mangan- und Nickelverbindungen in den Käfig stimmen die Beobachtungen bei der Entwässerung mit dem Gang der Hydratationsenthalpien überein. Das Mangan mit der niedrigsten Hydratationsenthalpie wurde bei Raumtemperatur auch ohne P_4O_{10} zum Käfig umgewandelt. Für das Nickel mit der höchsten Hydratationsenthalpie wurde über P_4O_{10} keine Umwandlung in den Käfig festgestellt. Schwierigkeiten bereitet die Deutung der Ergebnisse für die Eisen-, Kobalt- und Zinkquadratate.

Aufgrund ihrer Hydratationsenthalpien sollte auf alle Fälle auch die Eisenverbindung über P_4O_{10} abgebaut werden, wenn dies beim Zink vollständig und beim Kobalt teilweise geschieht.
Die Differenzbildung der Elementarzellenvolumina V_{EZ} der Ketten- und der Käfigverbindungen wurde so durchgeführt, daß die einzelnen Volumina auf die gleiche Anzahl der Metallatome bezogen wurden. Es ergab sich daraus für die fünf, hier untersuchten Verbindungen ein nahezu konstanter Wert von $0.5 \cdot 10^9$ pm^3. Offensichtlich ist die Volumenänderung bei der Umwandlung der Kette in den Käfig unabhängig von den Metallionen. Ein außergewöhnlicher Einfluß dieser Art auf die Umwandlungsreaktion ist deshalb auszuschließen.

Unter Umständen können die gemachten Beobachtungen aus den Rasterelektronenmikroskopaufnahmen weiterführen. Es wurde festgestellt, daß die kettenförmigen Eisenquadratatkristalle auf ihrer Oberfläche keinerlei Risse oder Blasen aufwiesen. Dies ist umso erstaunlicher, da analoge Rasterelektronenmikroskopuntersuchungen (siehe J.IV.) an $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ deutlich machten, daß wahrscheinlich die Wasserabgabe bei der Umwandlung der Kette in den Käfig durch an der Oberfläche vorhandene Defekte, wie Risse oder Blasen, geschieht. Aus dem vorliegenden, experimentellen Material können jedoch tiefergehende Schlüsse noch nicht gezogen werden.

J.III. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Die erhaltenen Produkte haben die Formel $MC_4O_4 \cdot 4H_2O$ (M= Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}) und sind isotyp mit dem schon bekannten $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ (5) . Sie konnten dem monoklinen Kristallsystem zugeordnet werden. Der monokline Winkel β nimmt mit abnehmendem Ionenradius vom Mangan zum Kobalt hin zu. Das Nickelquadratat hat einen der Kobaltverbindung recht ähnlichen Winkel.

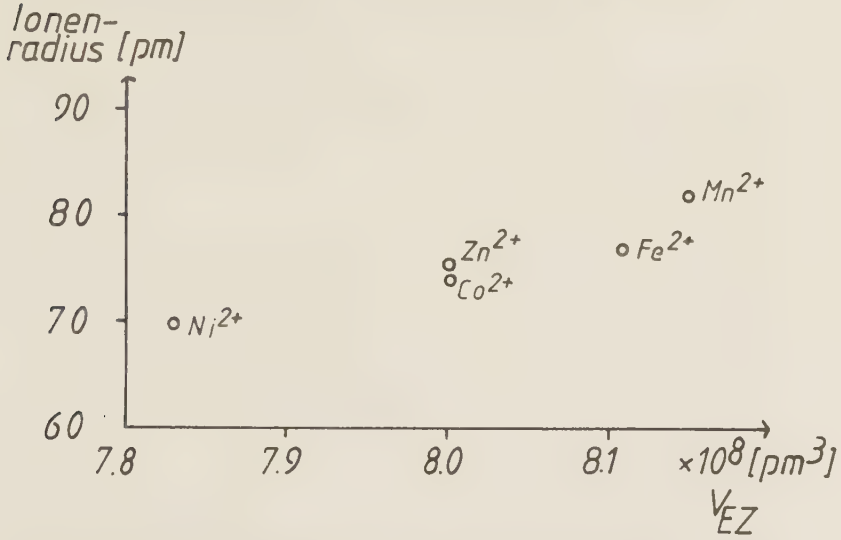
Im $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ sind die Ketten senkrecht zur Kristallnadelachse (siehe Kapitel C) angeordnet. So kommen die Quadratatanionen übereinander zu liegen, aber um 25.36 ° um die Ebenennormale gegeneinander verdreht. Eine grobe Abschätzung ergibt, daß die Flächen zweier benachbarter Quadratatanionen maximal mit 82% überlappen können. Als Flächenbegrenzung wurden für diese Rechnung die Sauerstoffatome eines $C_4O_4^{2-}$ angesehen. Die Möglichkeit einer Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten Quadratatanionen ist damit gegeben.

Die Abstände der Quadratatanionen bestimmen wohl zum größten Teil die Länge der c- Achse. Ein Austausch der Zn^{2+}-Ionen gegen andere zweiwertige Kationen läßt deshalb keine großen Änderungen der c- Achse erwarten. Dies stimmt mit dem beobachteten Befund überein. Im Gegensatz dazu sollte sich in Richtung $[110]$ und $[1\bar{1}0]$ der veränderte Ionenradius bemerkbar machen. Das würde bedeuten , die a- und b-Achsen werden gedehnt oder geschrumpft. Die erhaltenen Gitterkonstanten aus den Guinieraufnahmen bestätigen diese Überlegungen.

Ähnlich ist die Abhängigkeit der Gitterdimensionen von den Ionenradien der eingesetzten Übergangsmetalle. Dies wird in Abbildung J-2 deutlich, wo die Ionenradien (18) gegen das berechnete Elementarzellenvolumen V_{EZ} graphisch aufgetragen ist.

Abbildung J-2

Abhängigkeit des Elementarzellenvolumens V_{EZ} der Kettenverbindungen vom Ionenradius der zweiwertigen Kationen



Entsprechend ihres Ionenradius besitzt Mangan das größte und Nickel das kleinste Elementarzellenvolumen. Die Eisen-, Kobalt- und Zinkquadratate liegen in der Mitte.

J.IV. Einige Überlegungen zur Umwandlung der Ketten- in die Käfigverbindung an Hand von Rasterelektronenmikroskop- und Drehkristallaufnahmen

In den Kettenverbindungen $MC_4O_4 \cdot 4H_2O$ wirken die Quadratatanionen als zweizähnige Liganden (5), die jeweils zwei Metallatome miteinander verbinden. Die Verknüpfung ist trans sowohl hinsichtlich der Sauerstoffatome im Quadratat als auch hinsichtlich der M- O- OH_2- Oktaeder.
Betrachtet man das völlig symmetrische Quadratatdianion, würde man bei Zweizähnigkeit des Liganden eine cis- Verknüpfung erwarten. Solche cis- Verbindungen wurden von Robl (12) bei seinen Strukturuntersuchungen an Quadratataten beobachtet, zum Beispiel im $Y_2(C_4O_4)_3 \cdot 8H_2O$ und in den fehlgeordneten Zink- und Cadmiumverbindungen $Na_2Zn(C_4O_4)_2 \cdot 6H_2O$ und $Na_2Cd(C_4O_4)_2 \cdot 6H_2O$.
Die vorliegende trans- Verknüpfung der Quadratatanionen ist daher verwunderlich. Eine mögliche Deutung bestünde darin, daß man auch hier eine Gleichwertigkeit aller Sauerstoffatome des Anions postuliert; das heißt, daß alle vier Sauerstoffatome zweibindig sind. Dies würde bedeuten, daß die Sauerstoffatome, die nicht an Metallionen koordiniert sind, mehr oder weniger protoniert sein müßten. In diesem Fall könnte dann der Bindungszustand im Anion den Verhältnissen eines Cyclobuteniumkations nahekommen, das einen echten 2π- Hückel- Aromaten darstellt (28). Daß eine solche Diskussion nicht abwegig ist, zeigt eine eingehende Betrachtung der Zn- O- Abstände im $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ von Riegler (5). Er beobachtete, daß eine Bindungslänge Zn-O (H_2O) kürzer ist als die Zn-O (Quadratat)- Abstände (205.4 (8) pm gegenüber 207.3 (6) pm). Dies wäre mit einem Übergang von $Zn\text{-}OH_2 \longrightarrow Zn\text{-}OH + [H^+]$ vereinbar. In der Literatur (29) wird für die Zn-OH- Bindungslänge im γ- $Zn(OH)_2$ ein

mittlerer Wert von 196 (2) pm angegeben. Ein sehr ähnlicher Wert wird auch im ε- $Zn(OH)_2$ (30) beobachtet. In beiden Verbindungen besitzen die Zinkionen eine tetraedrische Koordination und nicht wie in den vorliegenden Quadratataten eine oktaedrische Umgebung.
Die kurzen O - O- Abstände zwischen einem am Zink gebundenen Wassermolekül und dem nächsten freien Sauerstoff des Quadratatanions entsprechen einer starken Wasserstoffbrückenbindung.

Die Vorgänge, die sich bei der Festkörperumwandlung der Kette in den Käfig abspielen, sind weitgehend unbekannt. Da jedoch sowohl das Ausgangsprodukt (= Kettenverbindung) als auch das Endprodukt (= Käfigverbindung) röntgenographisch untersucht worden sind (5), lassen sich über einen möglichen Reaktionsablauf Vermutungen anstellen. In der Kettenverbindung sind zwei Sauerstoffe von den Quadratatanionen und vier Wassermoleküle an einem Metallkation gebunden. Zur Bildung der Käfigstruktur müssen zwei transständige Wassermoleküle durch zwei Quadratatsauerstoffe verdrängt werden. Hierzu müssen Bindungen gebrochen und neu geschlossen werden.

Um experimentelle Hinweise zu erhalten, wurden in der vorliegenden Arbeit zwei Wege beschritten:

a) Es wurde versucht, über Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (REM) die morphologischen Effekte der Umwandlung der Kette in den Käfig zu erfassen.
b) Es wurde versucht, an Einkristallen und Pseudomorphosen topotaktische Elemente im Reaktionsgeschehen röntgenographisch aufzuspüren.

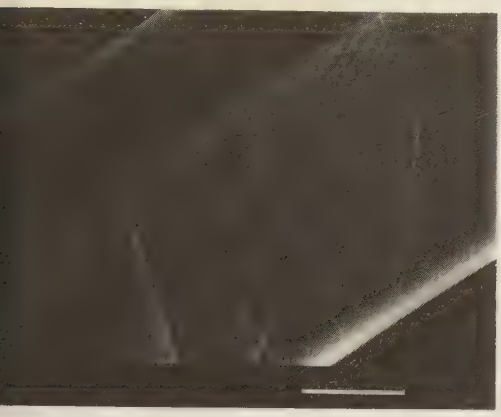
Für die Messungen wurde als kettenförmiges Quadratat das $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ eingesetzt. Die Proben für die REM- Aufnahmen wurden in der Weise präpariert, daß ein speziell für das REM

angefertigter Messingträger in die Reagenzlösung eingebracht wurde. Dadurch wurde erreicht, daß die Kristalle direkt auf dem Träger aufwachsen können. Die Kristallschicht sollte nicht zu dick und dicht bewachsen sein, da sonst die Auflösung im REM schlechter wird. Nach dem sorgfältigen Trocknen wurden die Präparate entweder mit einer dünnen Silber- oder Goldschicht überzogen.
Der thermische Abbau der Proben erfolgte wie gewohnt im Trockenschrank. Es war hier lediglich notwendig, zusätzlich noch Proben der gleichen Art getrennt in Wägegläschen einzuwiegen. An diesen wurde dann der thermische Abbau verfolgt und direkt auf die Proben auf den Messingträgern übertragen.
Die Abbildungen J-3/I, J-3/II und J-3/III zeigen REM- Aufnahmen des $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ vor (J-3/I) und nach (J-3/II und J-3/III) dem thermischen Abbau.

Man erkennt in allen drei Abbildungen Risse und Blasen auf der Kristalloberfläche. Das heißt, es entstehen während der Reaktion keine neuen, sichtbaren Veränderungen an der Oberfläche.
In der Abbildung J-3/II sind auf der $[100]$ - Ebene deutlich helle und dunkle Streifen erkennbar. Diese könnten Bereichen zugeordnet werden, in denen eine gleiche Orientierung vorliegt.
Bei der Umwandlung der Kette in den Käfig werden Wassermoleküle abgegeben. Da anscheinend sich die Kristalloberfläche während der Umwandlung nicht wesentlich verändert, liegt die Vermutung nahe, daß die Wasserabgabe durch die schon vorhandenen Risse und Blasen des Kristalls geschieht. Die beobachteten Risse vor und nach der Reaktion verlaufen nahezu parallel zur Nadelachse. Dazu paßt die leichte, mechanische Spaltbarkeit der Kristallnadeln senkrecht zur Nadelachse.

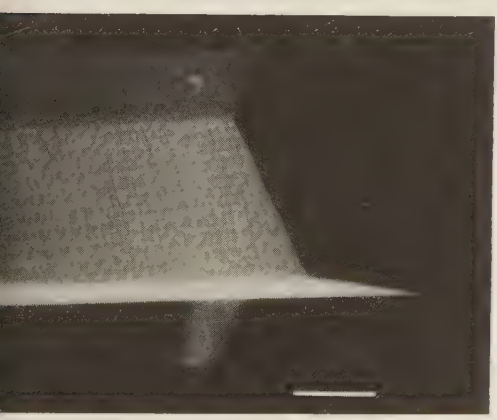
Abbildung J-3

REM- Aufnahmen des $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$



I

vor dem thermischen Abbau;
2200- fache Vergrößerung



II

nach dem thermischen Abbau;
600- fache Vergrößerung

III

nach dem thermischen Abbau;
430- fache Vergrößerung

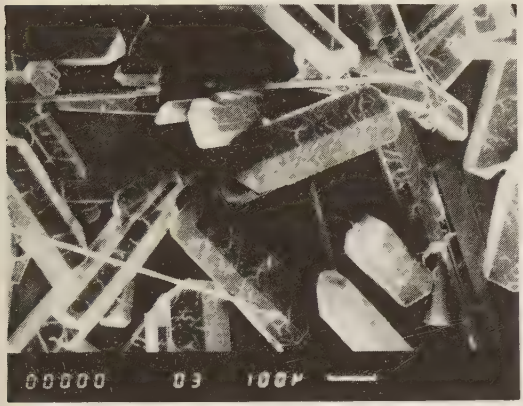
Eine genaue Bestimmung der Größe des Winkels, den die Risse mit der oberen Kristallnadelkante einschließen, ist aus den Aufnahmen nicht möglich. Größenordnungsmäßig kann man jedoch sagen, daß in der Abbildung J-3/I die Risse etwa einen Winkel um 20 ° mit der Oberkante des Kristalls einschließen. Der Winkel in Abbildung J-3/II beträgt dagegen nur etwa 10 °.
In Abbildung J-3/III sieht man zusätzlich zu den senkrecht zur Nadelachse verlaufenden Rissen auch noch solche, die parallel dazu ausgebildet sind. Diese befinden sich nicht auf derselben Kristallfläche, sondern auf einer benachbarten.

Die REM- Aufnahmen in der Abbildung J-4 sind von ganz anderer Art. Hier wurde das nicht abgebaute $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ in das REM eingeschleust. Die Risse auf den Kristalloberflächen (J-4/I+II) sind während der Beobachtung entstanden. Sie sind stark verzweigt und verlaufen nicht mehr parallel zu den Kristallkanten wie in der Abbildung J-3.
Der thermische Abbau der Kristalle erfolgte hier nicht langsam wie im Trockenschrank, sondern sehr rasch und unmittelbar im Elektronenstrahl.

Die Abbildung J-4/III macht die Volumenverringerung bei der Umwandlung der Kette in den Käfig deutlich.
Es wurde eine einzelne Nadel im REM betrachtet, die an einer Stelle über einen längeren Zeitraum mit dem Elektronenstrahl bestrahlt wurde. Nach kurzer Zeit hat sich der untersuchte Bereich verändert. Im Vergleich zu der linken und rechten Seite der bestrahlten Stelle ist hier der Nadeldurchmesser geringer geworden. In Prozent ausgedrückt beträgt die Schrumpfung etwa 25%. Der berechnete Volumenverlust bei der Festkörperumwandlung, der aus dem Elementarzellenvolumen V_{EZ} und der Anzahl der Formel-

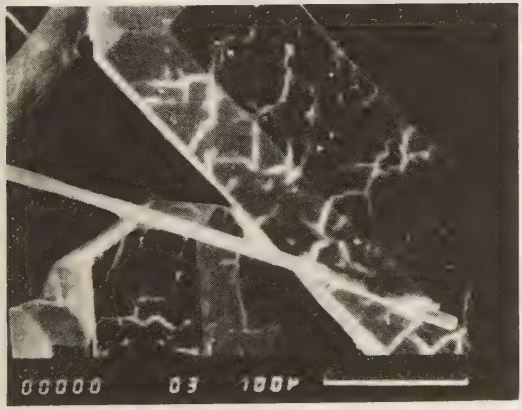
Abbildung J-4

REM- Aufnahmen des $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$



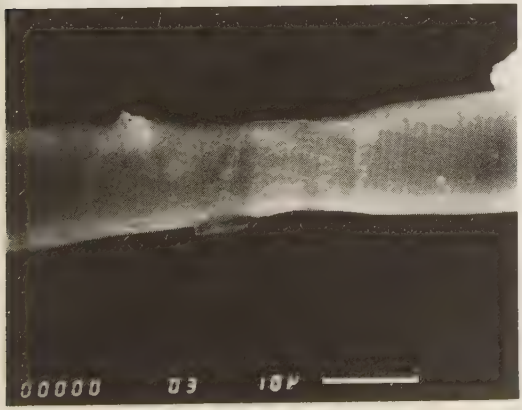
I

100- fache Vergrößerung



II

300- fache Vergrößerung



III

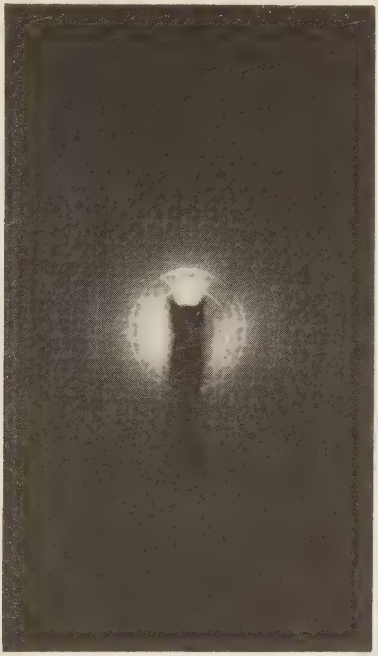
2000- fache Vergrößerung

einheiten pro Elementarzellenvolumen erhalten werden kann, liegt bei etwa 10%. Die Abweichung der beiden Werte ist relativ groß.
In Abbildung J-4/III ist außerdem zu erkennen, daß sich an der bestrahlten Stelle Risse und Teilchen gebildet haben, die wie Schuppen auf der Oberfläche zu liegen scheinen.

Informativer als die REM- Aufnahmen sind Drehkristallaufnahmen von abgebauten $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ - " Kristallen ". Hierzu wurde ein noch nicht umgewandelter Kristall auf einen Goniometerkopf justiert. Als Drehachse wurde die c- Achse (= Nadelachse des Kristalls) gewählt. Es wurden sowohl Drehkristall- als auch Weissenbergaufnahmen angefertigt.
Anschließend wurde der Kristall, der sich nach wie vor auf dem Goniometerkopf befindet, über P_4O_{10} bzw. im Trokkenschrank bei etwa 70 °C abgebaut.
Dabei hat sich der Habitus des nadelförmigen Kristalls nicht geändert. Allerdings war der ehemals klare Kristall stark getrübt.
In beiden Fällen wurden nach dem thermischen Abbau Drehkristallaufnahmen angefertigt. Diese waren sowohl für den Abbau über P_4O_{10} als auch für den Abbau im Trockenschrank identisch.
Aus den Aufnahmen war zu erkennen, daß es sich bei dem abgebauten Präparat nicht mehr um einen Einkristall, sondern um ein texturiertes Pulver handelt. Es traten weder einzelne Reflexe wie beim Ausgangskristall noch gleichmäßig geschwärzte Interferenzen wie im Debye- Scherrer-Diagramm auf. Es zeigten sich in bestimmten Richtungen Verdickungen und stärkere Schwärzungen.
In Abbildung J-5 ist der innere Bereich der erhaltenen " Drehkristallaufnahme " dargestellt.

Abbildung J-5

Drehkristallaufnahme des $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$, entstanden durch den thermischen Abbau des $ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$



Aus der Drehkristallaufnahme wurden die d- und hkl- Werte für dreizehn Reflexe, angefangen mit dem kleinsten beobachteten 2θ- Wert, berechnet.

In der Tabelle J-7 sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle J-7

d- und hkl- Werte aus der " Drehkristallaufnahme " des $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$

Lage der Intensitäts-maxima der beobachteten Reflexe	d (pm)	h k l
im Äquator	823	2 0 0
	583	2 2 0
	411	4 0 0
	292	4 4 0
	275	6 0 0
	260	6 2 0
	229	6 4 0
	206	8 0 0
senkrecht zum Äquator	823	0 0 2
	411	0 0 4
	275	0 0 6
	206	0 0 8
auf der 2. Pseudoschicht	823	0 0 2
	583	0 2 2 bzw. 2 0 2
	477	2 2 2
	339	4 2 2 bzw. 2 4 2
	260	6 0 2 bzw. 0 6 2
	250	6 2 2 bzw. 2 6 2
	221	6 4 2 bzw. 4 6 2
auf der 4. Pseudoschicht	411	0 0 4
	339	2 2 4
	292	0 4 4 bzw. 4 0 4
	239	4 4 4
	229	6 0 4 bzw. 0 6 4
	221	6 2 4 bzw. 2 6 4

Die beobachteten Reflexe stimmen mit den Daten des kubischen Zinkquadratats überein (5)(13). Die Abweichungen in den Absolutwerten sind entsprechend der geringen Meßgenauigkeit an der Pseudomorphose relativ groß. Dies ist aber von der Methodik her nicht verwunderlich. Die Aussagen über die Vorzugsorientierung sind trotzdem eindeutig.

Betrachtet man die in der " Drehkristallaufnahme " erhaltenen " Debye- Scherrer- Linien " genauer, so erkennt man, daß die Schwärzungen in bestimmten Richtungen auftreten. Die Schwärzungsmaxima liegen vorwiegend auf dem " Äquator " und auf den " Pseudoschichtlinien " sowie senkrecht zum " Äquator ". So findet man beispielsweise den Reflex mit d= 477 pm nur in der 2. Pseudoschichtlinie, den mit d= 339 pm in der 2. und der 4. Pseudoschichtlinie und den Reflex mit d= 260 pm sowohl im Äquator wie in der 2. Pseudoschichtlinie.
Daraus kann man entnehmen, daß bei der Umwandlung bevorzugt aus der c- Achse des monoklinen Zinkquadratats eine der drei kubischen a-, b- oder c- Achsen entsteht. Die beiden anderen liegen bevorzugt senkrecht dazu.
Dies beweist, daß die Reaktion zum mindesten teilweise topotaktisch abläuft.

Ein detaillierter Vorschlag für den Umwandlungsmechanismus läßt sich aus den vorliegenden, experimentellen Fakten trotzdem noch nicht ableiten. Die im folgenden dargestellten Erläuterungen sind rein spekulativ.
Um einen möglichen Ablauf dieser Reaktion darzulegen, muß der Aufbau der Kettenverbindung genauer betrachtet werden. Die einzelnen Ketten verlaufen senkrecht zur c- Achse (Kapitel C). Dabei kommen die Quadratatdianionen benachbarter Ketten übereinander zu liegen. Nimmt man an, daß sich bei der Festkörperumwandlung jede zweite Kette um 90 ° um ihre Längsachse dreht und parallel zur a, b- Ebene

verschiebt, entstehen bereits drei " Bauelemente " für einen Käfig in der Gerüststruktur. Dieser Reaktionsablauf wäre mit relativ wenig Bindungslösungen und - bildungen verbunden. Jeder weitere Schritt jedoch, der zur Vollständigkeit der Käfigstruktur noch notwendig ist, würde erheblich die Atomanordnung der ursprünglichen Kettenverbindung verändern.

K. Versuche zum Einbau von dreiwertigen Kationen in Clathrate am Beispiel des Eisenquadratats

K.I. Einführende Betrachtungen

Bisher wurden Käfigeinschlußverbindungen der Formel $(M^{2+}C_4O_4 \cdot 2\ H_2O \cdot)_3 \cdot G$ (M^{2+}: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; G: Gastmolekül) ausschließlich mit zweiwertigen Übergangsmetallionen dargestellt. Es liegt nun nahe zu untersuchen, ob und inwieweit das Ausbilden der dreidimensionalen Gerüststruktur von der Oxidationsstufe des Metallkations abhängig ist. Zwar sind in der Literatur schon Quadratsäurekomplexe mit dreiwertigen Kationen bekannt (9)(22)(23)(24), jedoch handelt es sich dabei nicht um Käfigverbindungen.

Ersetzt man vollständig die zweiwertigen Metallionen durch dreiwertige, könnte folgende Formel realisiert sein: $(M^{3+}C_4O_4 \cdot H_2O \cdot OH)_3 \cdot G$. Das heißt, um die erhöhte, positive Ladung des Metallkations auszugleichen, könnte lediglich anstelle eines Wassermoleküls eine Hydroxidgruppe gebunden sein. Die M^{3+}- Ionen würden die Plätze der zweiwertigen Kationen einnehmen.

Aber auch ein teilweiser Ersatz gemäß der Summenformel $\left[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_x (C_4O_4)_1 (H_2O)_{2-x} \right]_3 \cdot G$ könnte in Frage kommen.

Unter den bisher verwendeten Übergangsmetallen bot sich das Fe^{2+}/Fe^{3+}- Ionenpaar an. Zum einen ist der Ionenradius (18) des Fe^{3+} (650 pm) nicht wesentlich geringer als der des kleinsten hier eingesetzten, zweiwertigen Metallkations, nämlich Ni^{2+} mit r= 700 pm, und zum anderen lassen sich die Fe^{3+}- Salze als Ausgangsverbindungen leicht handhaben. Als Gastmolekül wurde Acetonitril ausgewählt.

Im folgenden Kapitel sollen zunächst die zweiwertige Käfigeinschlußverbindung $(Fe^{2+}C_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3CN$ und der dreiwertige Komplex $Fe^{3+}(OH)(C_4O_4)(H_2O)_3$ ausführlich diskutiert

werden. Sie bilden die Ausgangspunkte für die nachfolgend beschriebenen Versuchsreihen. Die dreiwertige Verbindung ist in der Literatur bekannt (9)(22); die strukturellen Aussagen stützen sich vorwiegend auf spektroskopische und magnetische Daten. Sie sind röntgenographisch nicht abgesichert. Eine Strukturbestimmung liegt dagegen für die entprechende Chromverbindung $Cr(OH)(C_4O_4)(H_2O)_3$ (24) vor.

K.II. Vergleich $(Fe^{2+}C_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3CN$ - $Fe^{3+}(OH)(C_4O_4)(H_2O)_3$

K.II.1. Darstellung

$(Fe^{2+}C_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3CN$

25 ml einer 0.1m wäßrigen Natriumquadratat- Lösung und 25 ml einer 0.1m wäßrigen Eisensulfat- Lösung werden mit je 25 ml Wasser und je 2 ml Acetonitril versetzt. Zur Eisensulfatlösung wird zusätzlich noch eine Spatelspitze Ascorbinsäure zugegeben. Beide Mischungen erwärmt man auf 50 °C. Dann wird die Metallsalzlösung unter Rühren langsam zur Natriumquadratatlösung zugetropft. Nach kurzer Zeit fällt ein ockerfarbener, feinkristalliner Niederschlag aus. Danach läßt man auf Raumtemperatur abkühlen. Das Produkt wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet.

$Fe^{3+}(OH)(C_4O_4)(H_2O)_3$

Zu 20 ml einer 0.1m wäßrigen Natriumquadratat- Lösung werden 20 ml einer 1m wäßrigen Kaliumbromid- Lösung und 20 ml Wasser gegeben. Die Mischung wird im Kühlschrank gekühlt. Gleichzeitig kühlt man ein Gemisch aus 20 ml einer 0.1m

wäßrigen $Fe(NO_3)_3$- Lösung und 20 ml Wasser. Nach etwa 24 h gibt man beide zusammen und läßt weiterhin im Kühlschrank stehen. Spätestens nach 48 h hat sich ein schwarzbraunes, feinkristallines Pulver abgeschieden. Dieses filtriert man ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet im Exsikkator über Calciumchlorid.

K.II.2. Elementaranalyse

$(Fe^{2+}C_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3CN$

berechnet:	C 25.76%	H 2.32%	N 2.15%
experimentell:	C 27.77%	H 2.61%	N 2.02%

$Fe^{3+}(OH)(C_4O_4)(H_2O)_3$

berechnet:	C 20.11%	H 2.95%	Fe 23.37%
experimentell:	C 19.95%	H 3.02%	Fe 21.92%

Aufgrund des experimentellen N- Gehalts sind im Fe^{2+}- Clathrat 94% aller Käfige aufgefüllt. Der hohe experimentelle H-Gehalt würde auf eine geringe Beimengung der Kettenverbindung $Fe^{2+}C_4O_4 \cdot 4H_2O$ hindeuten. Diese Vermutung wird durch das thermische Verhalten (siehe K.II.4.) der Verbindung unterstützt. Dagegen spricht allerdings der hohe experimentelle C- Gehalt.
Die gefundenen C- und H- Gehalte der Fe^{3+}- Verbindung stimmen recht gut mit den berechneten Daten überein.

K.II.3. Röntgenographische Daten

Von beiden Verbindungen wurden Guinieraufnahmen mit Silicium als Eichsubstanz, das gut mit den Präparaten verrie-

ben wurde, angefertigt. Alle beobachteten Reflexe der Käfigeinschlußverbindung konnten kubisch und alle des dreiwertigen Eisenkomplexes triklin indiziert werden. Die Indizierung erfolgte mit Hilfe des Rechenprogramms "PULVERS" (14). Die erhaltenen Pulverdiagramme sind im Anhang in den Tabellen N-78 und N-79 dargestellt. Folgende Gitterkonstanten (pm bzw. grd) wurden ermittelt (in den Klammern sind die Standardabweichungen angegeben):

$(Fe^{2+}C_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3CN$

a= 1638.6 (5) α= 90°
b= 1638.6 (5) β= 90°
c= 1638.6 (5) γ= 90°

$Fe^{3+}(OH)(C_4O_4)(H_2O)_3$

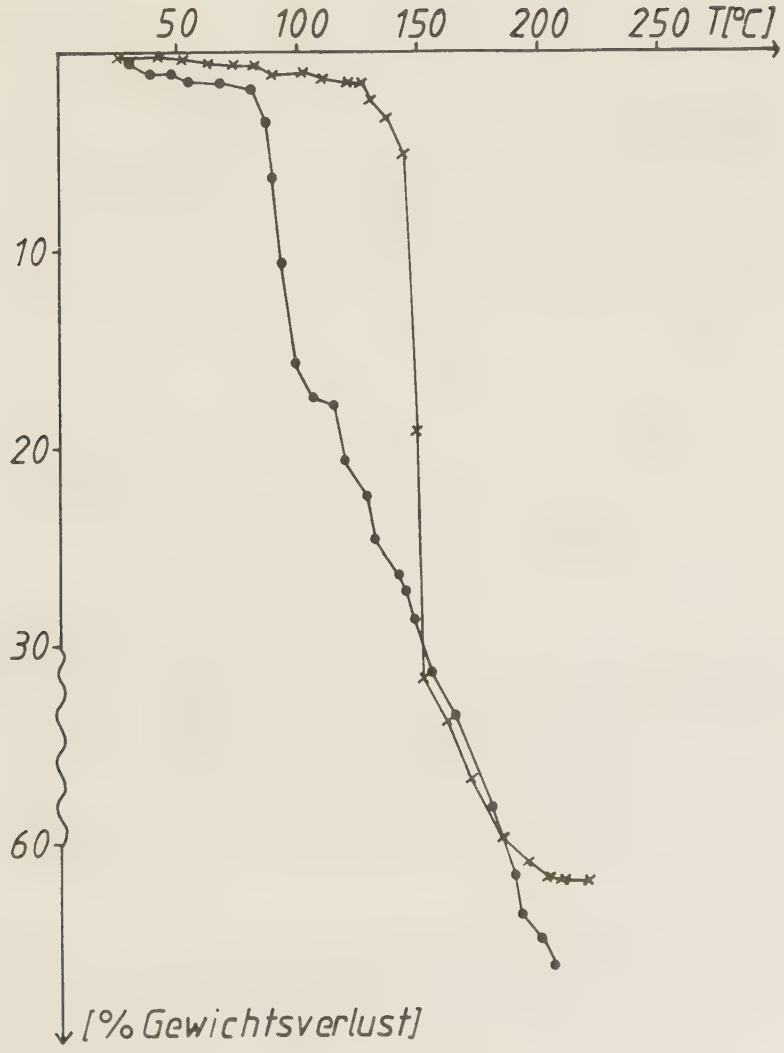
a= 750.2 (5) α = 106.9°
b= 757.4 (5) β = 94.7°
c= 820.3 (5) γ= 113.5°

Die ermittelten Gitterkonstanten der Käfigverbindung lassen sich gut in die der bekannten Eisenkäfige einreihen (13).
Ähnliche Achsen und Winkel wie die des Fe^{3+}- Komplexes fanden J.Chesick und F.Doany (24) bei der Strukturuntersuchung des $Cr(OH)(C_4O_4)(H_2O)_3$. Sie stellten fest, daß ihr Präparat dimerisiert vorliegt. Die beiden Cr- Atome werden durch zwei OH- Gruppen und durch benachbarte O-Atome zweier $C_4O_4^{2-}$- Ionen zusammengehalten. Die noch freien Positionen zur Vervollständigung der oktaedrischen Umgebung des Cr^{3+}- Ions werden von Wassermolekülen besetzt. Ein weiteres Wassermolekül wird durch Wasserstoffbrückenbindungen festgehalten (vgl. K.IV.).

Abbildung K-1

× $(Fe^{2+}C_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3CN$

● $Fe^{3+}(OH)(C_4O_4)(H_2O)_3$



K.II.4. Thermischer Abbau

Der thermische Abbau wurde im Trockenschrank durchgeführt. Hierzu wurden zwischen 130 mg und 160 mg der Präparate in Wägegläschen eingewogen. Die Temperatur wurde nach jeweils 24 h um 3 ° bis 7 °C erhöht. Vor jeder Temperatursteigerung müssen die Substanzen auf Gewichtskonstanz gebracht werden. Eine graphische Darstellung der Abbaukurven findet sich in Abbildung K-1.
Man erkennt deutlich, daß der thermische Abbau bei beiden Verbindungen unterschiedlich erfolgt. So findet im Fall des $(Fe^{2+}C_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3CN$ bis etwa 130 °C eine Gewichtsabnahme von nur 1.65% statt. Dies kann auf eine geringfügige Verunreinigung des Eisenkäfigs mit der Kettenverbindung $Fe^{2+}C_4O_4 \cdot 4H_2O$ zurückzuführen sein. Ab 144 °C wird die Substanz dann ohne faßbare Zwischenprodukte zum Eisenoxid zersetzt.
Ausgeprägte Zwischenstufen zeigt auch der thermische Abbau des $Fe^{3+}(OH)(C_4O_4)(H_2O)_3$ nicht. Von 39 °C bis 82 °C verliert die Fe^{3+}- Verbindung lediglich 1.83% ihres ursprünglichen Gewichts. Bei den Temperaturen von 105 °C und 132 °C befinden sich eventuell wenig ausgeprägte Haltepunkte. Bei 105 °C ist ein Gewichtsverlust von 17.8% zu verzeichnen, was ungefähr dem Entweichen zweier Wassermoleküle entspricht (ber.: 15.1%), und bei 132 °C findet man eine Gewichtsabnahme von 24.7%, die in etwa die Abgabe der drei Wassermoleküle (ber.: 22.6%) oder der zwei Wassermoleküle und der Hydroxidgruppe (ber.: 22.2%) bedeutet. Die weitere Temperaturerhöhung führt zu einem kontinuierlichen Abbau des Präparats zum Eisenoxid.

K.II.5. IR- Spektren

Die IR- Spektren, dargestellt in den Abbildungen K-2 und K-3, wurden in Nujol bzw. in Hostaflon aufgenommen.

Abbildung K-2

IR- Spektrum des $(Fe^{2+}C_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3CN$

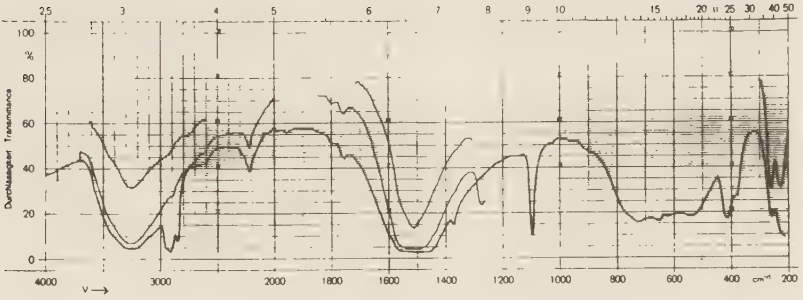
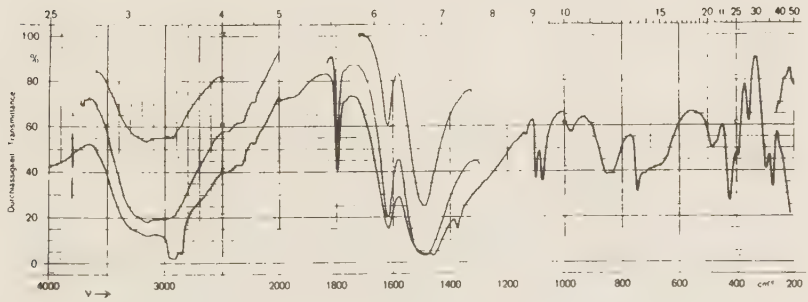


Abbildung K-3

IR- Spektrum des $Fe^{3+}(OH)(C_4O_4)(H_2O)_3$



$(Fe^{2+}C_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3CN$		
3400 - 3100 cm^{-1}	s	OH in H- Brücke
2200 cm^{-1}	schw	Kombinationsschwingung
1760 cm^{-1}	schw	
1520 cm^{-1}	s	C - O Streckschwingung
1095 cm^{-1}	s	C - C Streckschwingung
420 cm^{-1}	m	Fe - O Streckschwingung
260 cm^{-1}	m	C - O Deformationsschwingung
230 cm^{-1}	m	

$Fe^{3+}(OH)(C_4O_4)(H_2O)_3$		
3300 - 3000 cm^{-1}	s,b	OH in H- Brücke
3150 cm^{-1}	schw	
1795 cm^{-1}	m	CO- Carbonylbande; wegen des gespannten Ringsystems zu höheren Wellenzahlen verschoben
1615 cm^{-1}	s	C = C Streckschwingung
1490 cm^{-1}	s,b	
1135 cm^{-1}	schw	
1100 cm^{-1}	m	C - C Streckschwingung
1080 cm^{-1}	m	
975 cm^{-1}	schw	Fe - OH Deformationsschwingung
845 cm^{-1}	m	
746 cm^{-1}	m	
485 cm^{-1}	schw	
425 cm^{-1}	m	Fe - O Streckschwingung
395 cm^{-1}	schw	
356 cm^{-1}	m	C - O Deformationsschwingung
295 cm^{-1}	schw	Fe - OH_2 Streckschwingung
275 cm^{-1}	m	C - O Deformationsschwingung

s= stark; b= breit; m= mittel; schw= schwach

Nur ein Teil der beobachteten Banden konnte mit Hilfe der Literatur (22)(24)(25)(31)(32) einwandfrei zugeordnet werden. Allgemein kann man sagen, daß die Fe^{3+}- Verbindung ein bandenreicheres Spektrum als das Fe^{2+}- Clathrat besitzt. Klare Unterscheidungsmerkmale der beiden Substanzen findet man beim Betrachten des C = O-, C = C- Schwingungsbereichs. Der dreiwertige Eisenkomplex zeigt hier Banden mittlerer Intensität, während der Eisenkäfig keine bzw. eine schwache Absorption aufweist, die vernachlässigt werden kann. Diese Beobachtungen stimmen mit den bekannten Modellen der beiden Substanzen gut überein (9)(22).
In der Käfigeinschlußverbindung liegt ein $C_4O_4^{2-}$- Dianion vor, das keine lokalisierten C = C-, oder C = O- Doppelbindungen enthält. Die π- Elektronen sind über alle acht Atome delokalisiert. Deswegen dürfen im IR- Spektrum keine Absorptionsbanden in diesem Bereich auftreten.
Im Fe^{3+}- Komplex sind die vier C - O- und C - C- Verknüpfungen nicht mehr gleich. Sowohl die zwei endständigen C - O- Gruppen als auch die gegenüberliegende C - C- Bindung weisen bereits Doppelbindungsanteile auf. Dies erklärt das Erscheinen von Absorptionsbanden im dazu charakteristischen Schwingungsbereich.

K.III. Versuche zur " Mischkristallreihe " $\left[Fe^{2+}_{1-x}Fe^{3+}_{x}(OH)_x(C_4O_4)_1(H_2O)_{2-x} \right]_3 \cdot CH_3CN$

Die Versuchsreihe ist so aufgebaut, daß Fe^{2+} und Fe^{3+} in bestimmten Anteilen vorgelegt werden. Insgesamt erstrecken sich die Untersuchungen über acht unterschiedliche Mischungen. Die analytischen Daten beziehen sich auf die Summenformel, die für ein bestimmtes Fe^{2+}/Fe^{3+}- Verhältnis theoretisch zu erwarten ist. Es wird also bei allen Berechnungen vorausgesetzt, daß der Anteil an Fe^{2+}- und Fe^{3+}- Ionen sowohl in der Ausgangslösung als auch im erhaltenen Produkt gleich ist.

In der Tabelle K-1 wird ein Überblick über die eingesetzten Fe^{2+}/Fe^{3+}- Gemische, über die daraus berechnete Variable x und über die Farbe der erhaltenen Produkte gegeben.

Tabelle K-1
Zusammenfassung der eingesetzten Fe^{2+}/Fe^{3+}- Gemische und deren Eigenschaften

Fe^{2+} (Vol.Teile) :	Fe^{3+} (Vol.Teile)	x	Farbe des Produkts
9.5	0.5	0.05	oliv
9.0	1.0	0.10	oliv
8.5	1.5	0.15	oliv
8.0	2.0	0.20	dunkelbraun
6.0	4.0	0.40	dunkelbraun
4.0	6.0	0.60	schwarzbraun
2.0	8.0	0.80	schwarzbraun
0.5	9.5	0.95	schwarzbraun

K.III.1. Darstellung

Man bereitet sich 20 ml einer 0.1m wäßrigen Fe^{2+}/Fe^{3+}-Lösung im gewünschten Verhältnis aus $FeSO_4$ und $Fe(NO_3)_3$. Sowohl zu diesem Gemisch als auch zu 20 ml einer 0.1m wäßrigen Natriumquadratatlösung werden 20 ml Wasser und je 2 ml Acetonitril gegeben. Beide Lösungen erwärmt man auf 50 °C und läßt dann die Fe^{2+}/Fe^{3+}- Mischung zur Natriumquadratatlösung langsam unter Rühren zutropfen. Sofort verfärbt sich die klare, farblose Lösung schwarzviolett und es fällt ein Niederschlag aus, der je nach Fe^{3+}- Konzentration oliv bis schwarzbraun gefärbt ist. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird zur vollständigen Auskristallisation noch 24 h

stehengelassen. Danach wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet.

K.III.2. Elementaranalyse

In der Tabelle K-2 sind die erhaltenen Daten zusammengestellt. Dabei beziehen sich die theoretischen, analytischen Werte auf die Clathratbildung mit Fe^{2+} und Fe^{3+} als Metallkationen.

Tabelle K-2

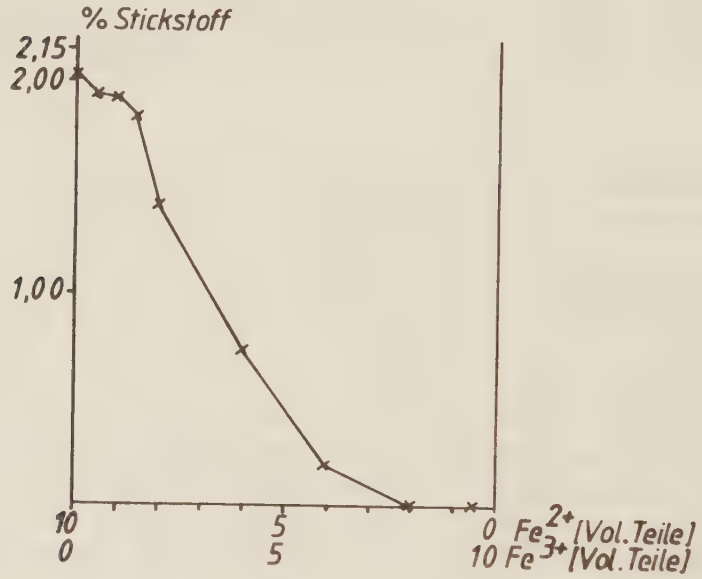
Zusammenstellung der analytischen Daten der Fe^{2+}/Fe^{3+}- Gemische

eingesetztes Verhältnis	berechnet			experimentell		
Fe^{2+} : Fe^{3+}	C	H	N	C	H	N
9.5 : 0.5	25.77%	2.29%	2.15%	25.65%	2.21%	1.93%
9.0 : 1.0	25.77%	2.27%	2.15%	24.94%	2.11%	1.91%
8.5 : 1.5	25.78%	2.27%	2.15%	24.65%	2.31%	1.83%
8.0 : 2.0	25.78%	2.23%	2.15%	24.04%	2.51%	1.38%
6.0 : 4.0	25.81%	2.13%	2.15%	22.24%	2.61%	0.73%
4.0 : 6.0	25.83%	2.05%	2.15%	21.09%	2.86%	0.20%
2.0 : 8.0	25.85%	1.95%	2.15%	20.17%	2.98%	-
0.5 : 9.5	25.87%	1.88%	2.16%	20.75%	2.96%	-

Die Übereinstimmung der experimentellen Daten mit den berechneten wird mit zunehmenden Fe^{3+}- Gehalt schlechter. Besonders auffällig wird dies beim Betrachten des N- Gehalts. In der Abbildung K-4 wird der Zusammenhang der Fe^{3+}- Konzentration mit dem experimentellen N- Gehalt graphisch dargestellt. Dabei bedeutet der N- Gehalt von 2.15% der Wert, der theoretisch erhalten werden müßte, wenn ausschließlich die Käfigverbindung mit einem Gastmolekül pro Hohlraum entstanden wäre.

Abbildung K-4

Abhängigkeit des experimentellen N- Gehalts von der Fe^{3+}-Konzentration



Nimmt man an, daß der Anteil an Käfigverbindung entsprechend dem experimentellen N- Gehalt beträgt und daß als Beimengung zum Clathrat das dimere $Fe^{3+}(OH)(C_4O_4)(H_2O)_3$ entstanden ist, erhält man folgende C- und H- Gehalte (Tabelle K- 3):

Tabelle K-3

Vergleich der auf den Anteil der Fe^{3+}- Verbindung korrigierten, berechneten C- und H- Gehalte mit den experimentellen

eingesetztes Verhältnis	berechnet		experimentell	
Fe^{2+} : Fe^{3+}	C	H	C	H
9.5 : 0.5	25.20%	2.38%	25.65%	2.21%
9.0 : 1.0	25.14%	2.39%	24.94%	2.11%
8.5 : 1.5	24.91%	2.42%	24.65%	2.31%
8.0 : 2.0	23.73%	2.55%	24.04%	2.51%
6.0 : 4.0	22.03%	2.74%	22.24%	2.61%
4.0 : 6.0	20.62%	2.89%	21.09%	2.86%
2.0 : 8.0	20.11%	2.95%	20.17%	2.98%
0.5 : 9.5	20.11%	2.95%	20.75%	2.96%

Es wird deutlich, daß sich bis zu einem Fe^{2+}/Fe^{3+}- Verhältnis = 9.0/1.0 nur eine unwesentliche Verbesserung, teilweise sogar eine Verschlechterung in der Übereinstimmung der berechneten und der experimentellen analytischen Daten ergibt. Der Grund dafür könnte sein, daß die zur Berechnung gemachte Annahme nicht exakt richtig ist. Es wurde davon ausgegangen, daß in dem erhaltenen Clathrat jeder Käfig mit einem Gastmolekül aufgefüllt ist. Wie aber schon öfters erwähnt wurde (F.II.1.), ist dies nicht immer der Fall.
Mit zunehmender Fe^{3+}- Konzentration nimmt der Anteil an Käfigverbindung ab, sodaß diese Einschränkung wahrscheinlich zu vernachlässigen ist. Wie in der Tabelle K- 3 auch zu erkennen ist, wird mit zunehmendem Fe^{3+}- Gehalt die Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Daten besser.

K.III.3. Röntgenographische Daten

Es wurde von allen Präparaten Guinieraufnahmen angefertigt (K.II.3.). Die beobachteten Reflexe konnten entweder kubisch oder triklin indiziert werden (Tabelle K-4).

Tabelle K-4

Gitterkonstanten der beobachteten Fe^{2+}- und Fe^{3+}- Verbindungen in pm bzw. grd nach Kristallsystem aufgetrennt

eingesetztes Verhältnis Fe^{2+} : Fe^{3+}	kubisch	triklin	Verhältnis kub.:trikl.
9.5 : 0.5	a=b=c= 1639.3(4) $\alpha=\beta=\gamma=$ 90	---	1 : 0
9.0 : 1.0	a=b=c= 1639.0(4) $\alpha=\beta=\gamma=$ 90	---	1 : 0
8.5 : 1.5	a=b=c= 1639.2(6) $\alpha=\beta=\gamma=$ 90	---	1 : 0
8.0 : 2.0	a=b=c= 1638.2(4) $\alpha=\beta=\gamma=$ 90	a= 749.8(2) b= 757.1(2) c= 820.4(2) α= 106.8 β= 94.7 γ= 113.6	~2 : 1
6.0 : 4.0	a=b=c= 1638.2(9) $\alpha=\beta=\gamma=$ 90	a= 749.8(3) b= 757.2(3) c= 820.1(3) α= 106.8 β= 94.8 γ= 113.6	~1 : 1
4.0 : 6.0	a=b=c= 1636.2(18) $\alpha=\beta=\gamma=$ 90	a= 749.8(6) b= 757.1(6) c= 820.6(7) α= 106.9 β= 94.8 γ= 113.6	~1 : 2

Fortsetzung von Tabelle K-4

2.0 : 8.0	---	a= 749.5(6) b= 757.1(6) c= 820.8(6) α= 106.7 β= 94.7 γ= 113.7	0 : 1
0.5 : 9.5	---	a= 749.8(3) b= 757.3(3) c= 821.1(3) α= 106.8 β= 94.8 γ= 113.7	0 : 1

In den Klammern sind die Standardabweichungen angegeben. Die einzelnen Pulverdiagramme sind im Anhang in den Tabellen N-80 bis N-88 zu finden.

Bis zu einem Fe^{2+}/Fe^{3+}- Ionenverhältnis von 8.5 : 1.5 im Ausgangsgemisch kann man nur die kubische Verbindung $(Fe^{2+}C_4O_4.2H_2O)_3 \cdot CH_3CN$ beobachten. Im mittleren Mischungsbereich von 8.0 : 2.0 bis 4.0 : 6.0 (Fe^{2+} : Fe^{3+}) tritt eine trikline Verbindung hinzu, die sehr ähnliche Achsen und Winkel wie das vorher als $Fe^{3+}(OH)(C_4O_4)(H_2O)_3$ bezeichnete Präparat aufweist. Bei noch höherer Fe^{3+}- Konzentration kann in der Pulveraufnahme nur mehr die trikline Verbindung nachgewiesen werden.
Die ermittelten Achsen des Fe^{2+}- Käfigs bleiben bei allen Mischungsverhältnissen in etwa gleich, wenn die Standardabweichungen mit in Betracht gezogen werden. Ebenso treten bei den Gitterkonstanten des Fe^{3+}- Komplexes keine großen Unterschiede auf.

K.III.4. Thermischer Abbau

Die Durchführung des thermischen Abbaus erfolgte wie in Kapitel K.II.4.. Lediglich die Einwaagen variierten hier zwischen 107 mg und 160 mg.
In den Abbildungen K-5 und K-6 sind die erhaltenen Abbaukurven dargestellt.

Nach ihrem thermischen Verhalten können die erhaltenen Fe^{2+}/Fe^{3+}- Verbindungsgemische grob in zwei Gruppen eingeteilt werden. Die eine reicht vom eingesetzten Fe^{2+}- Gehalt 9.5 bis 8.0. Die Abbaukurven dieser vier Verbindungsgemische (Abbildung K-5) sind in ihrem Charakter sehr ähnlich. Ihr Verlauf kann man sich durch Kombination der ermittelten Kurven für die beiden reinen Fe^{2+}- bzw. Fe^{3+}- Verbindungen vorstellen (K.II.4.). Bis 100 °C ist der Gewichtsverlust vernachlässigbar klein. Im Bereich von 100 °C und 150 °C verlieren die Verbindungsgemische zwischen 2% (für $Fe^{2+}:Fe^{3+}$ = 9.5:0.5) und 6% (für $Fe^{2+}:Fe^{3+}$ = 8.0:2.0) ihres ursprünglichen Gewichts. Diese relativ frühe Gewichtsabnahme deutet wie erwartet darauf hin, daß neben dem $(Fe^{2+}C_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3CN$ bereits das $Fe^{3+}(OH)(C_4O_4)(H_2O)_3$ vorliegt.
Ab 150 °C werden die Verbindungsgemische ohne Zwischenstufe zum Oxid abgebaut.
Die zweite Gruppe beeinhaltet die restlichen vier Proben (Abbildung K-6). Ihre thermischen Abbaukurven sind ähnlich der Kurve, die für das $Fe^{3+}(OH)(C_4O_4)(H_2O)_3$ erhalten wurde. Lediglich die nicht faßbaren, wenig ausgeprägten Haltepunkte zwischen 10% und 18% Gewichtsverlust deuten auf das Vorliegen geringer Mengen des $(Fe^{2+}C_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3CN$ hin.
Ab 150 °C werden die vier Verbindungsgemische ohne Zwischenstufe zum Oxid abgebaut.

Abbildung K-5
Thermischer Abbau der Präparate aus dem eingesetzten Verhältnis

× Fe^{2+} : Fe^{3+} 9.5:0.5
● Fe^{2+} : Fe^{3+} 9.0:1.0
o Fe^{2+} : Fe^{3+} 8.5:1.5
□ Fe^{2+} : Fe^{3+} 8.0:2.0

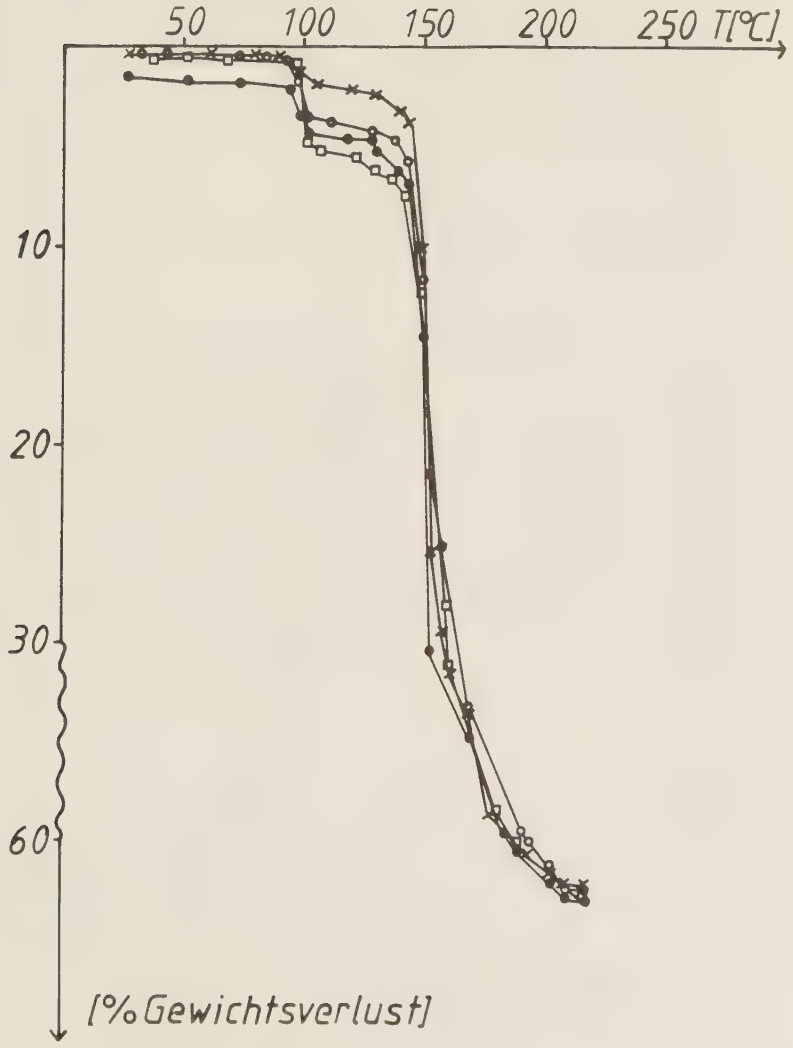
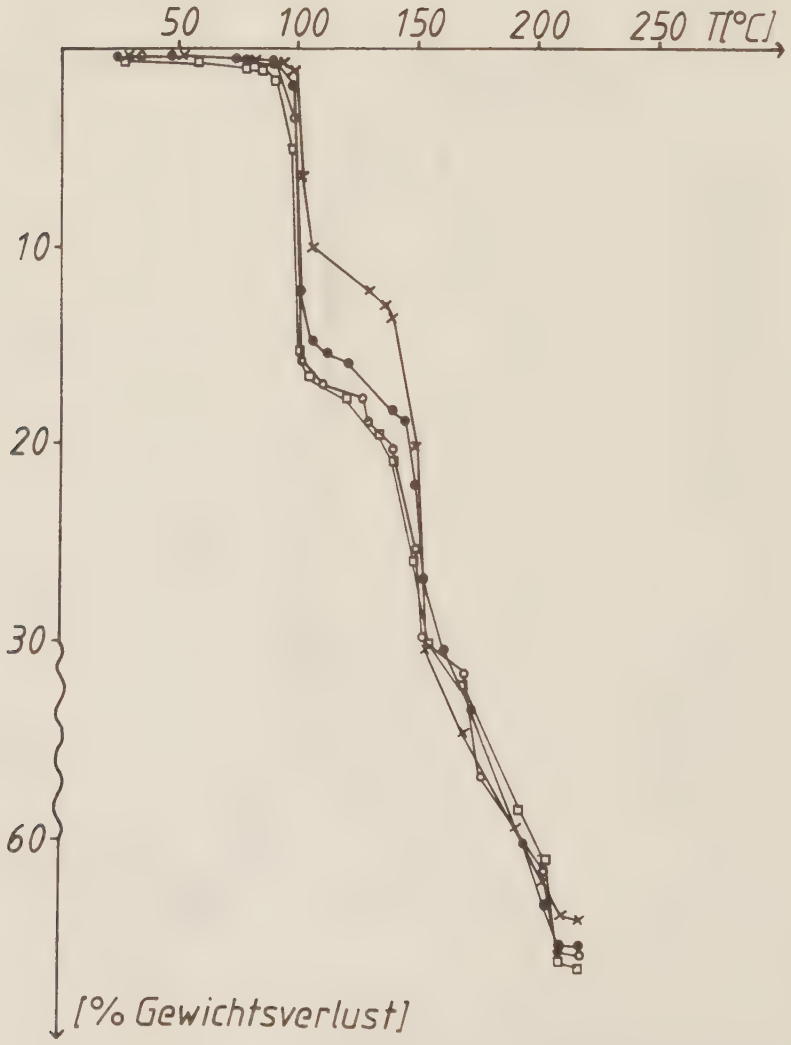


Abbildung K-6

Thermischer Abbau der Präparate aus dem eingesetzten Verhältnis

× Fe^{2+}: Fe^{3+} 6.0:4.0 ○ Fe^{2+}: Fe^{3+} 2.0:8.0

● Fe^{2+}: Fe^{3+} 4.0:6.0 □ Fe^{2+}: Fe^{3+} 0.5:9.5



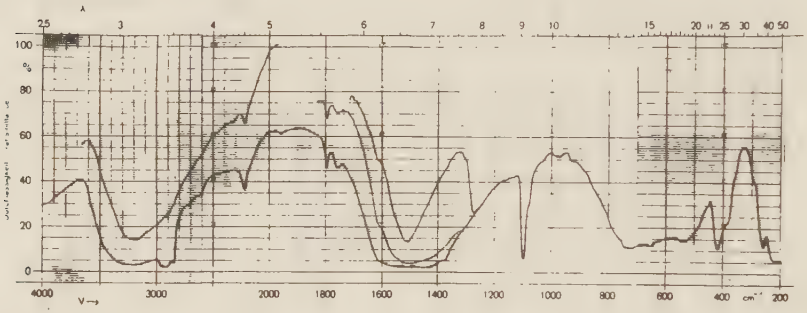
K.III.5. IR- Spektren

Von allen Präparaten sind IR- Spektren in Nujol bzw. Hostaflon aufgenommen worden. Sie sind in den Abbildungen K-7 bis K-14 dargestellt.
Eine Zuordnung der einzelnen Banden läßt sich vornehmen, wenn man die IR- Spektren des $(Fe^{2+}C_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3CN$ und des $Fe^{3+}(OH)(C_4O_4)(H_2O)_3$ (K.II.5.) miteinander kombiniert. Geht man vom Spektrum des Fe^{2+}-Clathrats aus, so sieht man, daß bereits bei geringer Zugabe von Fe^{3+}- Ionen zusätzliche Absorptionsbanden auftreten. Bei weiterer Fe^{3+}-Konzentrationserhöhung werden diese Banden intensiver, während die des Fe^{2+}- Käfigs geschwächt werden oder völlig verschwinden.
Die Mischungen mit sehr hohem Fe^{3+}- Gehalt zeigen dann ein Absorptionsbild, das dem des reinen Fe^{3+}- Komplexes stark gleicht.
Dieser Intensitätsverlauf soll am Beispiel der C = O-Bande bei 1795 cm^{-1} und der C = C- Streckschwingung bei 1615 cm^{-1} deutlich gemacht werden.
Bei einem Mischungsverhältnis von Fe^{2+}: Fe^{3+} = 9.5 : 0.5 kann man die Carbonylbande zwar bereits beobachten, jedoch erreicht sie erst bei Fe^{2+}: Fe^{3+} = 6.0 : 4.0 ihre volle Stärke. Ähnlich ist die Intensitätszunahme der C = C- Streckschwingung. Im Spektrum des Gemischs Fe^{2+}: Fe^{3+} = 8.5 : 1.5 erkennt man sie als schwache Schulter. Nach Erhöhung des Fe^{3+}- Anteils wird sie langsam intensiver, bis sie bei Fe^{2+} : Fe^{3+} = 4.0 : 6.0 vollständig ausgebildet ist.

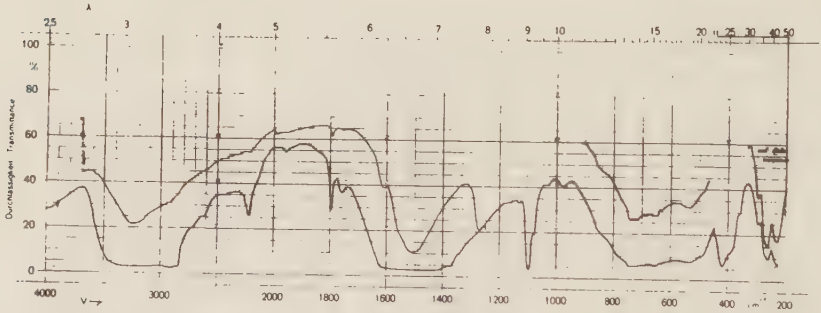
Abbildungen K-7 bis K-9

IR- Spektren (aufgenommen in Nujol bzw. in Hostaflon)

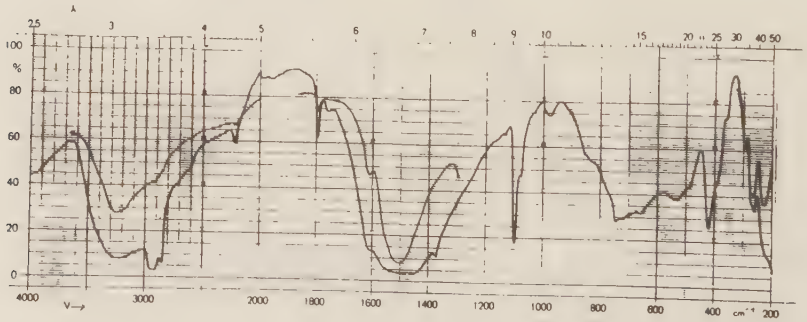
Fe^{2+}: Fe^{3+} = 9.5 : 0.5



Fe^{2+}: Fe^{3+} = 9.0 : 1.0



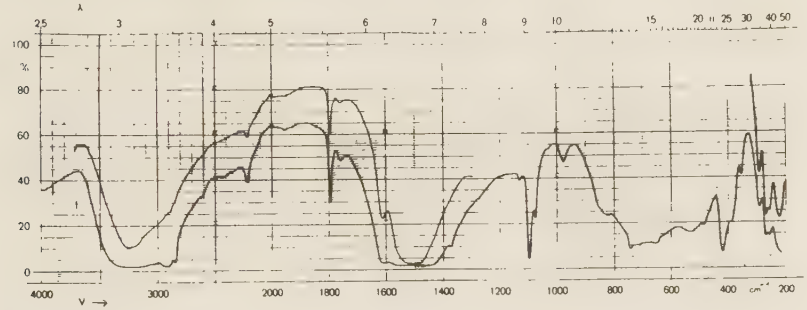
Fe^{2+}: Fe^{3+} = 8.5 : 1.5



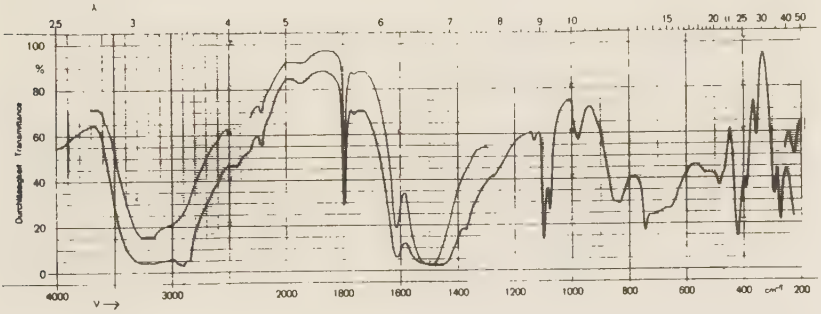
Abbildungen K-10 bis K-12

IR- Spektren (aufgenommen in Nujol bzw. in Hostaflon)

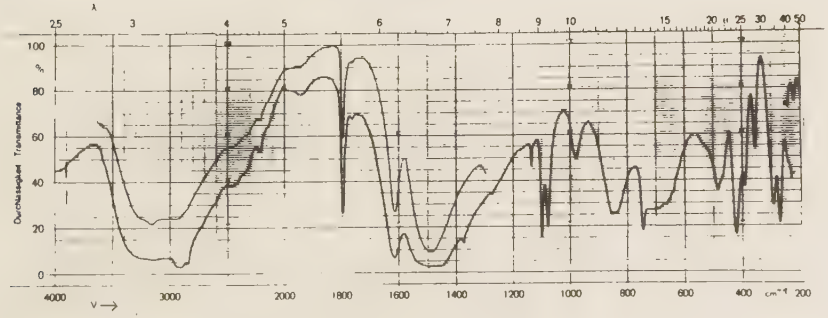
Fe^{2+}: Fe^{3+} = 8.0 : 2.0



Fe^{2+}: Fe^{3+} = 6.0 : 4.0



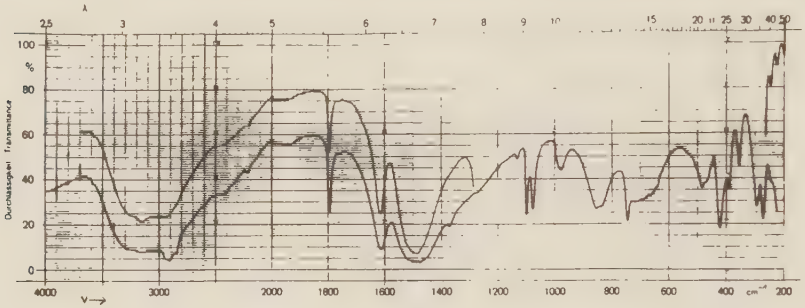
Fe^{2+}: Fe^{3+} = 4.0 : 6.0



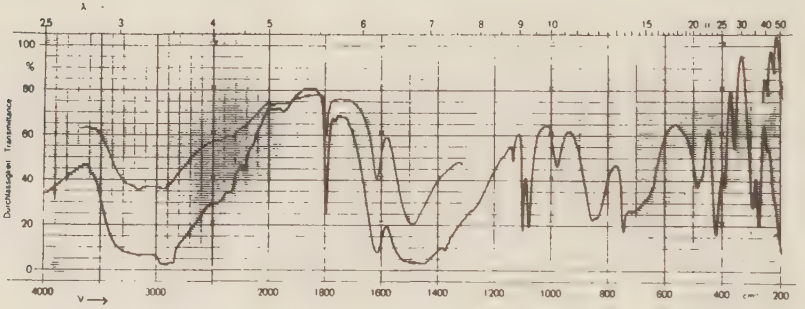
Abbildungen K-13 und K-14

IR- Spektren (aufgenommen in Nujol bzw. in Hostaflon)

Fe^{2+} : Fe^{3+} = 2.0 : 8.0



Fe^{2+} : Fe^{3+} = 0.5 : 9.5



K.IV. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

In keinem Fall der eingesetzten Fe^{2+}/ Fe^{3+}- Mischungen konnte eine Käfigeinschlußverbindung der Formel

$$\left[Fe^{2+}_{1-x}Fe^{3+}_{x}(OH)_x(C_4O_4)_1(H_2O)_{2-x}\right]_3 \cdot CH_3CN$$

nachgewiesen werden.

Es traten zwei Verbindungen nebeneinander auf: das kubische $(Fe^{2+}C_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_3CN$ und das trikline $Fe^{3+}(OH)(C_4O_4)(H_2O)_3$. Mit Hilfe der röntgenographischen Daten konnte ausgehend vom Fe^{2+}- Clathrat erst bei einem Fe^{2+}/Fe^{3+}- Verhältnis von 8.0/2.0 die trikline dimere Verbindung $Fe^{3+}(OH)(C_4O_4)(H_2O)_3$ beobachtet werden.

Die thermischen Abbaukurven und die IR- Spektren zeigten dagegen schon bei der niedrigsten eingesetzten Fe^{3+}- Konzentration das Vorhandensein der Fe^{3+}- Verbindung.

Ein möglicher Grund dafür, daß kein Fe^{3+}- Clathrat erhalten werden konnte, mag darin liegen, daß in einer solchen Fe^{3+}- Käfigverbindung das Wasserstoffbrückensystem der Gerüststruktur stark beeinträchtigt wäre. Es ist bekannt (5) , daß in den M^{2+}- Clathraten die am Metallion koordinierten Wassermoleküle zu den Sauerstoffatomen des Quadratatanions Wasserstoffbrücken auszubilden vermögen. In der

Abbildung K-15

Wasserstoffbrückensystem im $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$

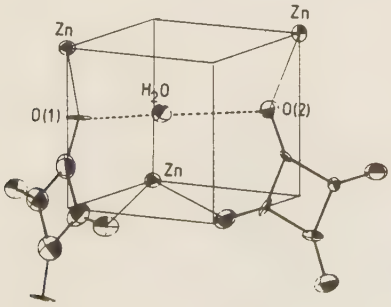


Abbildung K-15 wird dies am Beispiel des von Riegler (5) beschriebenen Zinkkäfigs deutlich.
Diese zusätzlichen Verknüpfungen tragen vermutlich nicht unwesentlich zur Stabilität der Käfigstruktur bei.
Führt man daher dreiwertige Metallionen in das Gerüst ein, so müssen zum Ladungsausgleich Wassermoleküle durch Hydroxid-Gruppen ersetzt werden. Damit könnten zwar noch immer Wasserstoffbrücken ausgebildet werden, jedoch in einem viel geringerem Maß als vorher.
Im Gegensatz zu den Käfigeinschlußverbindungen ist das beobachtete $Fe^{3+}(OH)(C_4O_4)(H_2O)_3$ kein Koordinationspolymeres. Es zeigt ein IR- Spektrum ähnlich dem $V^{3+}(OH)(C_4O_4)(H_2O)_3$ (23) und Gitterkonstanten wie das $Cr^{3+}(OH)(C_4O_4)(H_2O)_3$ (24). Beide Verbindungen liegen dimer vor, sind aber auf unterschiedliche Weise über Sauerstoffatome mit den Quadratatanionen verknüpft (Abbildungen K-16 und K-17). Der Struk-

Abbildung K-16

$V^{3+}(OH)(C_4O_4)(H_2O)_3$

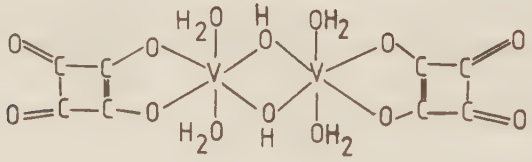
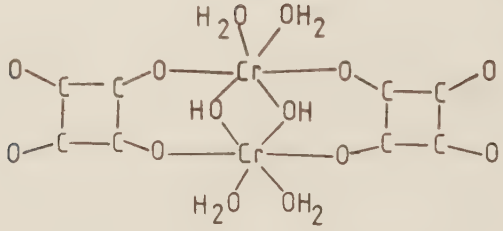


Abbildung K-17

$Cr^{3+}(OH)(C_4O_4)(H_2O)_3$



turvorschlag für das $V^{3+}(OH)(C_4O_4)(H_2O)_3$ stützt sich hauptsächlich auf Ergebnisse spektroskopischer (IR- und Elektronenspektren) und thermogravimetrischer Untersuchungen.
Im Gegensatz dazu beruht das Strukturmodell für das $Cr^{3+}(OH)(C_4O_4)(H_2O)_3$ auf einer Röntgenstrukturanalyse.

Im V^{3+}- Komplex ist ein Quadratatdianion mit zwei benachbarten Sauerstoffatomen an das Metallion koordiniert. Das führt zu einer trans- Stellung der Wassermoleküle.
Dagegen sind in der Cr^{3+}- Verbindung die beiden Sauerstoffe eines Quadratatdianions an verschiedene Metallionen gebunden. Sie unterstützen sozusagen die Verbrückung durch die Hydroxidgruppen. Die Wassermoleküle sitzen auf cis-Positionen.
Eine Zuordnung des Fe^{3+}- Komplexes zu einem der beiden Strukturmodellen ist noch nicht möglich. Eine Röntgenstrukturanalyse könnte darüber wichtige Daten liefern. Aber bisher scheiterten die Versuche, die dafür geeigneten Einkristalle zu erhalten.

L. Differentialthermoanalyse von Kryptoneinschluß- und Kettenverbindungen

L.I. Einführende Betrachtungen

Die Differentialthermoanalyse (DTA) ist meistens dann hilfreich, wenn man über Umwandlungs- oder Zersetzungsreaktionen detaillierte Aussagen machen will. So kann man einer DTA- Kurve im Gegensatz zum thermischen Abbau neben der Reaktionstemperatur auch die Art einer Reaktion, endotherm oder exotherm, entnehmen.
Es wurden sowohl die Käfigeinschlußverbindungen mit der Summenformel $(M^{2+}C_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot Kr$ (13) als auch die Kettenverbindungen der Formel $M^{2+}C_4O_4 \cdot 4H_2O$ (M^{2+}= Mn, Fe, Co, Ni, Zn) mit Hilfe der DTA untersucht. Die Abbaukurven der Kryptonclathrate wurden unter Argon und im Vakuum und die der kettenförmigen Quadratate an Luft aufgenommen.
Das in dieser Arbeit verwendete Gerät ist ein Wärmefluß-kalorimeter Heat Flux DSC 444 von der Firma Netzsch.
Der gemessene Temperaturbereich erstreckte sich von ca. 25 °C bis ca. 470 °C. Die Einwaage der Proben, die in kleine Aluminiumbehälter eingepreßt werden mußten, lag im allgemeinen zwischen 10 mg und 17 mg. Als Referenzsubstanz diente α- Al_2O_3.
Die Zwischenstufen und Endprodukte wurden mit Hilfe von Debye- Scherrer- Aufnahmen untersucht. Die Pulveraufnahmen der erhaltenen Zwischenstufen wurden mit denen der ausführlich untersuchten Abbauprodukte der Käfig- und Kettenverbindungen beim thermischen Abbau im Trockenschrank verglichen. Die Röntgendiffraktogramme der Endprodukte konnten meistens mit Hilfe der ASTM- Kartei identifiziert werden. Teilweise waren die Rückstände jedoch nicht mehr kristallin, sodaß die erhaltenen Röntgendiffraktogramme nur wenige, diffuse Linien aufwiesen. Zusätzlich wurden

die Proben nach beendeter Zersetzung und teilweise auch nach abgeschlossener Zwischenreaktion gewogen. Aus dem beobachteten Gewichtsverlust konnten weitere Hinweise über die Zusammensetzung der auftretenden Zwischenstufen und Endprodukte erhalten werden.

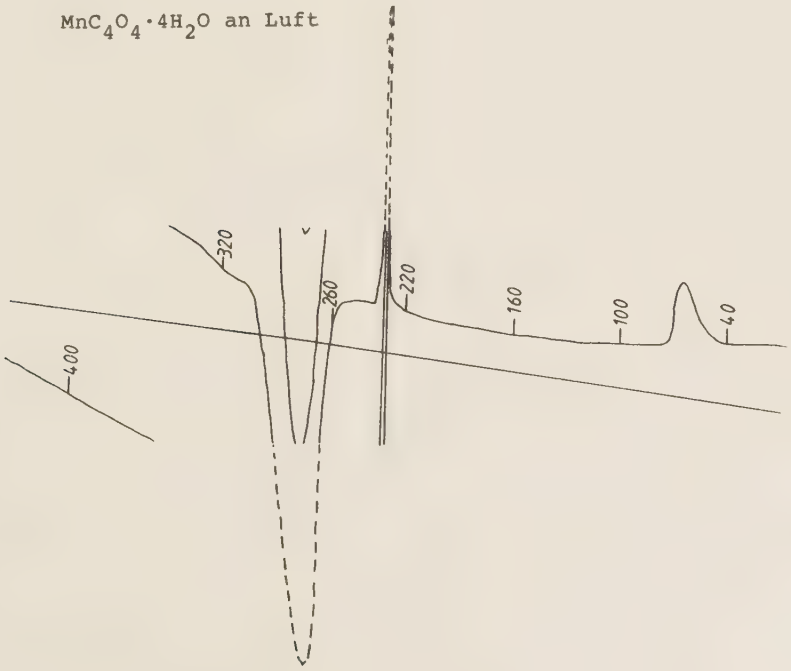
L.II. Meßergebnisse

L.II.1. Kettenverbindungen

Die Abbildungen L-1 bis L-5 stellen die erhaltenen graphischen Auftragungen der DTA dar.
Die Zahlen in den Diagrammen entsprechen der Temperatur in °C.

Abbildung L-1

DTA- Thermogramm

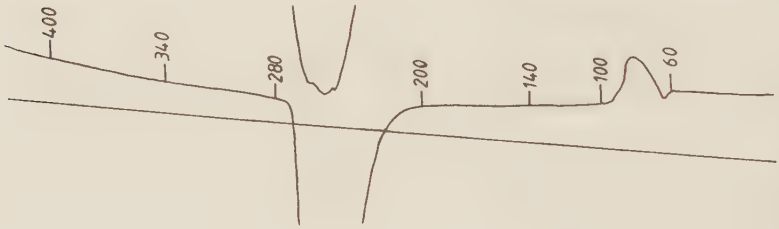


Im vorliegenden und in den folgenden Diagrammen der DTA ist zu beachten, daß der Schreiber jeweils beim Anstoß an einem Ende des Meßbereichs automatisch umgeschaltet und die Kurve vom anderen Ende her weiter aufgezeichnet hat. In dem in Abbildung L-1 dargestellten Diagramm ist dies bei etwa 260 °C zweimal der Fall. Die von Hand eingezeichnete, gestrichelte Linie soll den wahren Kurvenverlauf deutlich machen.

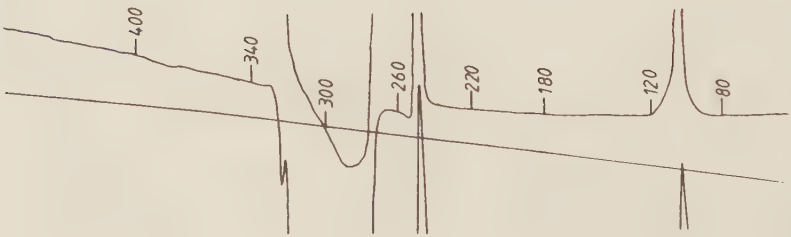
Abbildungen L-2 bis L-3

DTA- Thermogramme

$FeC_4O_4 \cdot 4H_2O$ an Luft



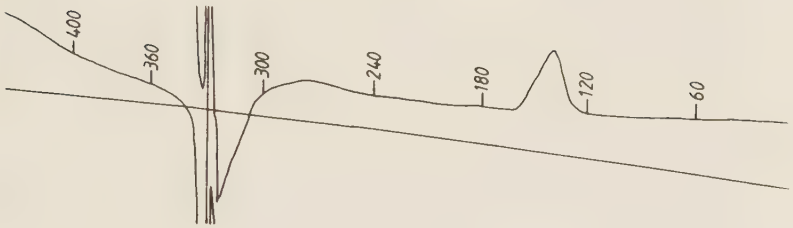
$CoC_4O_4 \cdot 4H_2O$ an Luft



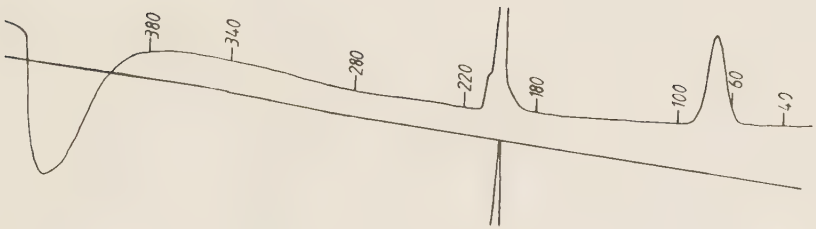
Abbildungen L-4 und L-5

DTA- Thermogramme

$NiC_4O_4 \cdot 4H_2O$ an Luft



$ZnC_4O_4 \cdot 4H_2O$ an Luft



In der Tabelle L-1 sind die Zahlenwerte zusammengefaßt. Dabei beziehen sich die gefundenen und die berechneten Werte für den Gewichtsverlust auf die Ausgangsverbindungen $MC_4O_4 \cdot 4H_2O$.

Die Temperaturen, die in Tabelle L-1 und in den folgenden in der dritten Spalte von links eingetragen sind, entsprechen dem ersten Abweichen der aufgezeichneten Kurve von der Grundlinie.

Die Probenentnahme für die röntgenographischen und gravimetrischen Untersuchungen erfolgte jedoch nach Beendigung der Reaktion, also wenn nach einem Peak die Grundlinie wieder erreicht wurde. In den folgenden Tabellen wird deshalb zusätzlich unter dem gefundenen Gewichtsverlust die Temperatur für die Probenentnahme in Klammern angegeben.

Tabelle L-1

Meßergebnisse der DTA der Kettenverbindungen

M^{2+}	Bedingung	Peaks °C,[1)]	Gewichts-verlust gefunden	Rückstand	Gewichts-verlust berechnet
Mn	Luft	30 °C, endo			
		210 °C, endo			
		245 °C, exo	65.88% (440 °C)	ε-MnO_2	63.63%
Fe	Luft	65 °C, endo			
		200 °C, exo	66.89% (440 °C)	α-Fe_2O_3	66.72%
Co	Luft	85 °C, endo			
		235 °C, endo			
		265 °C, exo	66.29% (420 °C)	Co_3O_4	66.98%
Ni	Luft	110 °C, endo			
		überlagert:			
		230 °C, endo			
		275 °C, exo			
		325 °C, endo			
		335 °C, exo	67.29% (400 °C)	NiO	69.24%
Zn	Luft	55 °C, endo			
		190 °C, endo			
		360 °C, exo	66.78% (440 °C)	ZnO	67.38%

1) endo= endotherm; exo= exotherm

Die Übereinstimmung der berechneten mit den ermittelten Daten für den Gewichtsverlust ist relativ gut. In allen Fällen entsteht als Endprodukt ein Oxid, und zwar: aus der Zinkverbindung das ZnO, aus der Nickelverbindung das NiO, aus der Kobaltverbindung das Co_3O_4, aus der Eisenverbindung das α - Fe_2O_3 und aus der Manganverbindung das ε - MnO_2.

Eine genauere Betrachtung des Verlaufs der DTA führt zu folgenden Ergebnissen:

Die Kettenverbindungen unterliegen zunächst einer endothermen Reaktion, deren Anfangstemperatur vom Mangan zum Nickel hin zunimmt, um zum Zink wieder zu sinken. Ähnlichkeiten zu den thermogravimetrischen Untersuchungen in Kapitel J sind offensichtlich. Da entsprach die Bildung dieser Zwischenstufen der Umwandlung der Kette in den Käfig nach folgender Reaktionsgleichung:

$$3\ MC_4O_4 \cdot 4H_2O \longrightarrow \underset{\text{" leerer " Käfig}}{(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3} + 6H_2O$$

Erwartungsgemäß sind die Entwässerungstemperaturen in der DTA höher als beim thermischen Abbau, bei dem jede Temperaturstufe bis zum Erreichen der Gewichtskonstanz der Probe gehalten worden war. Bei der DTA wurde in der Regel mit einer Heizrate von 2.5 °C/min gefahren.

Bei weiterer Temperaturerhöhung gehen außer der Eisenverbindung die untersuchten Proben eine zweite, endotherme Reaktion ein. Diese Beobachtung ist überraschend, denn bei den thermogravimetrischen Untersuchungen im Trockenschrank (Abbildung J-1) bildet nur die Zinkverbindung ein vergleichbares Zwischenprodukt. In diesem Fall wird die Bildung der wasserfreien Verbindung ZnC_4O_4 angenommen. Wird die Temperatur weiter erhöht, gehen die Verbindungen schließlich in einer exothermen Reaktion in das Oxid über.

Die Diskrepanz zwischen DTA und thermogravimetrischen Untersuchungen für den Fall der Mangan-, Kobalt- und Nickelverbindungen im Temperaturbereich über 200 °C könnte damit zusammenhängen, daß der endotherme und der exotherme Peak sehr rasch aufeinanderfolgen bzw. teilweise sogar überlappen, wie zum Beispiel bei der Nickelverbindung. Es könnte sein, daß beim sehr langsamen Erhitzen die Zersetzungsreaktionen bei erheblich niedrigeren Temperaturen einsetzen und deshalb bei der gravimetrischen Untersuchung nicht mehr aufzulösen sind.

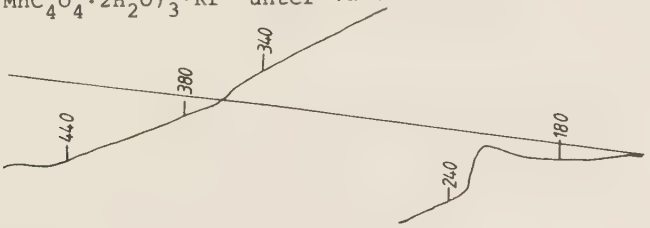
L.II.2. Kryptonverbindungen als Modell für Käfigeinschlußverbindungen

In den Abbildungen L-6 bis L-15 sind die Thermogramme graphisch dargestellt.

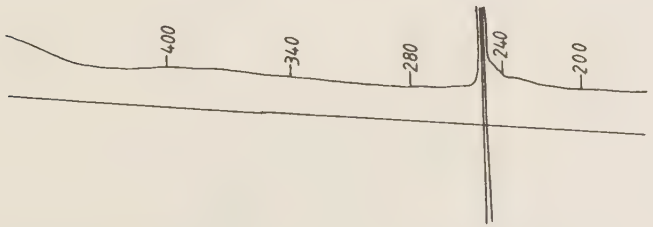
Abbildungen L-6 und L-7

DTA- Thermogramme

$(MnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot Kr$ unter Vakuum



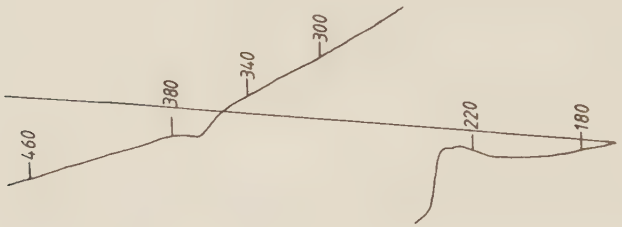
$(MnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot Kr$ unter Argon



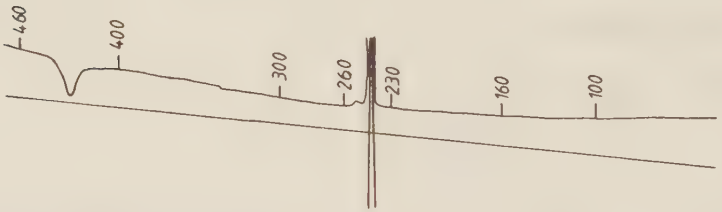
Abbildungen L-8 bis L-11

DTA- Thermogramme

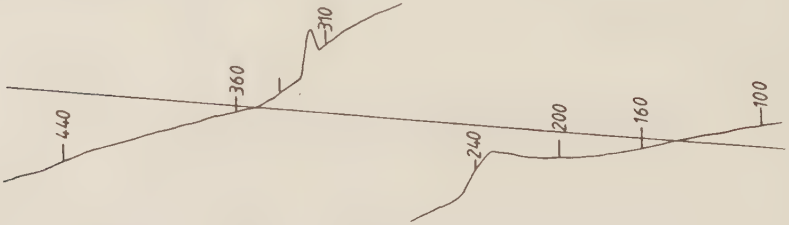
$(FeC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot Kr$ unter Vakuum



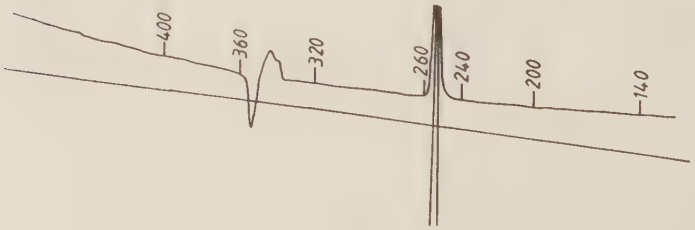
$(FeC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot Kr$ unter Argon



$(CoC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot Kr$ unter Vakuum



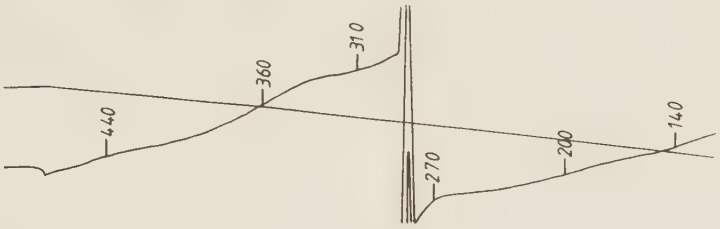
$(CoC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot Kr$ unter Argon



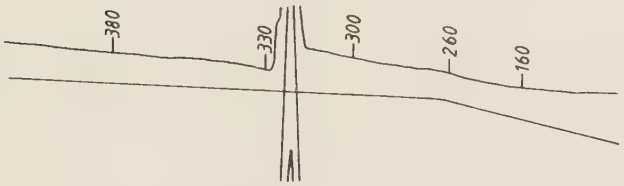
Abbildungen L-12 bis L-15

DTA- Thermogramme

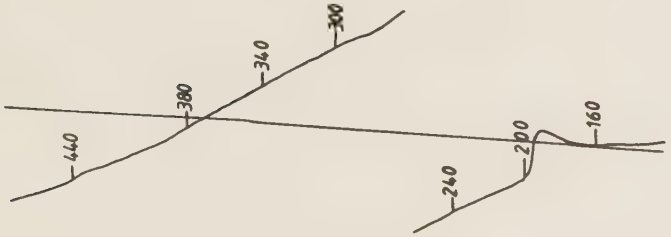
$(NiC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot Kr$ unter Vakuum



$(NiC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot Kr$ unter Argon



$(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot Kr$ unter Vakuum



$(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot Kr$ unter Argon

In der Tabelle L-2 sind die Zahlenwerte der DTA zusammengestellt. Auch hier wurde sowohl der gefundene als auch der berechnete Gewichtsverlust ausgehend vom $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot Kr$ errechnet. Die Angaben über den berechneten Gewichtsverlust in der sechsten Spalte von links beziehen sich auf die Bildung der in der fünften Spalte auf gleicher Höhe aufgeführten Verbindungen. Außerdem sind hier die gleichen Erläuterungen wie für Tabelle L-1 gültig.

Im vorliegenden Fall treten zwischen den Ergebnissen der DTA und den thermogravimetrischen Untersuchungen besonders große Unterschiede auf. Man könnte vermuten, daß unter Umständen Artifakte gemessen worden sind. Für die DTA wurden die Präparate in Aluminiumbehälter gepreßt. Im Gegensatz dazu wurde für die thermogravimetrischen Untersuchungen eine lose Pulverschüttung verwendet. Man kann zunächst nicht ausschließen, daß bei dem angewandten Preßdruck die Käfigeinschlußverbindungen zerstört werden. Entlang von Mikrorissen könnten die eingeschlossenen Kryptonatome und durch die Wärmeentwicklung auch Wasser entweichen.
Gegen diese Annahme spricht jedoch, daß im Falle der Nickel- und der Kobaltverbindung bei der Zersetzung im Vakuum die nach der DTA gefundenen und berechneten Gewichtsverluste sehr gut übereinstimmen. Man muß daher die Ergebnisse der DTA als reell bezeichnen und die Unterschiede zur Gravimetrie auf die rasche Reaktion und auf die Abkapselung zurückführen.

Tabelle L-2

Meßergebnisse der DTA der Kryptonverbindungen

M^{2+}	Bedingung	Peaks °C, [1]	Gewichts-verlust gefunden	Rückstand	Gewichts-verlust berechnet
Mn	Argon	192 °C, endo			
		380 °C, exo	53.94% (460 °C)	amorph	
	Vakuum	170 °C, endo	18.27% (240 °C)	MnC_4O_4 +	28.01%
				$(MnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$	12.10%
		330 °C, exo	47.38% (400 °C)	Mn_3O_4 + C	66.97%
Fe	Argon	220 °C, endo			
		390 °C, exo	52.50% (460 °C)	Fe_2O_3 + C	65.56%
	Vakuum	170 °C endo	21.06% (250 °C)	FeC_4O_4 +	27.61%
				$(FeC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$	12.05%
		340 °C exo	62.47% (420 °C)	Fe_2O_3 + C	65.56%
Co	Argon	190 °C, endo			
		überlagert:			
		335 °C, endo			
		350 °C, exo	68.74% (440 °C)	Co + C	74.91%
	Vakuum	170 °C, endo	23.86% (270 °C)	CoC_4O_4 +	27.22%
				$(CoC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$	11.89%
		überlagert:			
		300 °C, exo			
		310 °C, endo			
		325 °C, exo	67.53% (420 °C)	Co_3O_4	66.98%

Fortsetzung von Tabelle L-2

Ni	Argon	317 °C, endo	73.62% (400 °C)	Ni	74.99%
	Vakuum	überlagert:			
		230 °C, endo			
		265 °C, exo			
		280 °C, endo			
		305 °C, endo	67.65% (420 °C)	NiO	68.18%
Zn	Argon	182 °C, endo			
		410 °C, exo	54.13% (460 °C)	ZnO + C	66.29%
	Vakuum	132 °C endo	13.56% (210 °C)	ZnC_4O_4 + $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3$	26.49% 11.57%
		270 °C, exo			
		390 °C, endo	54.39% (440 °C)	ZnO + C	66.29%

1) endo= endotherm; exo= exotherm

Besonders informativ ist jeweils der Vergleich der DTA- Kurven, die im Vakuum und unter Argon als Schutzgas aufgenommen wurden.

Die Ergebnisse unterscheiden sich in drei wesentlichen Punkten:

1) Im Vakuum treten zusätzliche Peaks auf.
2) Die Reaktionstemperaturen unter Argonatmosphäre sind im Durchschnitt höher als im Vakuum.
3) Die erhaltenen Rückstände unter Argon und im Vakuum sind nicht identisch.

Unter Argonatmosphäre gehen alle untersuchten Proben zunächst eine endotherme Reaktion ein. Diese führt beim Nickelquadratat sogar zum weiteren Abbau zum metallischen Nickel.
Die Reaktionstemperatur zeigt folgenden Gang: Zn < Co < Mn < Fe < Ni. Die höchste Temperatur wird beim Nickel mit 317 °C erreicht.
Bei weiterer Temperaturerhöhung tritt beim Mangan-, Eisen- und Zinkquadratat eine exotherme Reaktion auf, die zum völligen Abbau der Präparate führt. Die Kobaltverbindung zeigt hier in ihrem Thermogramm sowohl eine endotherme als auch eine exotherme Reaktion, die allerdings überlagert sind. Eine genaue Zuordnung ist deshalb nicht möglich.

Im Vakuum tritt zunächst ebenfalls eine endotherme Reaktion ein. Aus den Ergebnissen der thermogravimetrischen Untersuchungen könnten hier zwei Reaktionen ablaufen:

(I) $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot Kr \longrightarrow 3\ MC_4O_4 + 6H_2O + Kr$
wasserfreie Verbindung

(II) $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot Kr \longrightarrow (MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 + Kr$
" leerer " Käfig

Der gefundene Gewichtsverlust ist in allen Fällen für die Reaktion (I) zu klein und für die Reaktion (II) zu groß. Aufgrund des beobachteten Gewichtsverlusts und der Pulveraufnahme der Probe muß angenommen werden, daß ein Gemisch aus beiden Zwischenstufen vorliegt.
Für das Nickelquadratat konnte dieser Peak nicht aufgetrennt werden, denn ihm folgten unmittelbar weitere exotherme und endotherme Reaktionen, die dann zur völligen Zersetzung führen.

Wird die Temperatur weiter erhöht, gehen die Mangan-, Eisen- und Kobaltverbindungen eine exotherme Reaktion ein, die einem völligen Abbau entspricht.
Im Thermogramm der Zinkverbindung sind bei höherer Temperatur keine ausgeprägten Peaks mehr zu beobachten.
Bei 270 °C erkennt man einen schwachen, exothermen Peak, dem bei 300 °C ein ebenfalls schwacher, endothermer Peak folgt.

Als Endprodukte treten unter Argonatmosphäre die Oxide und reinen Metalle auf, während man im Vakuum ausschließlich die Oxide vorfindet.
Unter beiden Bedingungen jedoch waren die Rückstände häufig leichter als sie es nach den Berechnungen sein dürften. Auffällig war auch, daß das Endprodukt des Zinkkäfigs aus einem Gemisch aus farblosem und schwarzem Pulver bestand. Trennte man die beiden Substanzen vorsichtig voneinander und fertigte Debye-Scherrer-Aufnahmen an, erhielt man von der farblosen Probe das Röntgendiffraktogramm des Zinkoxids; dagegen war die schwarze Probe röntgenamorph und ergab somit keine Röntgenreflexe. Bei genaueren Betrachtung konnte man ebenso bei der Mangan- und Eisenverbindung bemerken, daß es sich bei den Rückständen um Gemische handelt. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen Bailey, Mills und Tangredi (33) bei ihren thermogravimetrischen Untersuchungen an $M^{2+}C_4O_4 \cdot 2H_2O$ (M= Mn; Fe; Co; Ni; Zn). Das beigemengte, schwarze Pulver identifizierten sie als Kohlenstoff.
Die anderen Endprodukte der Zersetzungsreaktionen ihrer Proben waren ebenfalls Gemische aus Metall und Metalloxid. Für die Reduktion des $MC_4O_4 \cdot 2H_2O$ zum Metall stellten sie folgende Reaktionsgleichung auf:

$$MC_4O_4 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons 2H_2O + MC_4O_4 \longrightarrow (4-2x)CO + xCO_2 + xC + M$$

Man kann ohne weiteres Parallelen zwischen den von ihnen beschriebenen Ausgangsverbindungen und den in dieser Arbeit verwendeten Substanzen feststellen. Bailey, Mills und Tangredi (33) gingen zwar bei ihren Proben nicht von Käfigeinschlußverbindungen aus, doch kann man vermuten, daß große Ähnlichkeiten zu den Clathraten vorhanden sind.

M. Magnetische und UV-spektroskopische Untersuchungen an Käfigeinschlußverbindungen

M.I. Magnetische Untersuchungen

M.I.1. Einführende Betrachtungen

Magnetische Messungen an Metall- Quadratsäure- Komplexen sind schon früher durchgeführt worden (9)(22)(34)(35). Dabei kam man zu dem Ergebnis, daß es sich um high- spin- Komplexe handelt. Bei der Betrachtung der in der Literatur bereits bekannten Daten muß man berücksichtigen, daß den Autoren die tatsächlichen Strukturverhältnisse unbekannt waren. Es bestehen jedoch kaum Zweifel, daß aufgrund der Darstellungsbedingungen Verbindungen erhalten wurden, die mit den hier charakterisierten identisch sind.
Die eingesetzten Übergangsmetallionen Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} und Zn^{2+} besitzen 5, 6, 7, 8 bzw.10 3d- Elektronen. Das bedeutet, daß in einem high- spin- Komplex das Mangan 5, das Eisen 4, das Kobalt 3, das Nickel 2 und das Zink 0 ungepaarte Elektronen haben. Die Tatsache, daß hier high-spin- Komplexe auftreten, ist nicht a priori selbstverständlich, weil das Quadratatanion ein mesomeriestabilisiertes System darstellt, bei dem die zwei Überschußladungen über insgesamt acht Atome verteilt sein können. Der experimentelle Befund, daß das Quadratatanion als vierzähniger und als zweizähniger Ligand unter Beanspruchung von trans- und cis- ständigen Sauerstoffatomen koordinieren kann, würde die Auffassung als weichen Liganden akzeptabel erscheinen lassen.
Erste Ergebnisse von magnetischen Messungen sind von West und Niu (9) durchgeführt worden. In der Tabelle M-1 sind die von diesen Autoren ermittelte Anzahl der Bohrschen Magnetonen mit der erwarteten Anzahl verglichen. Bei den berechneten Werten wurde angenommen, daß es sich um einen " nur Spin- Magnetismus " handelt.

Tabelle M-1

Vergleich der von West und Niu (9) beobachteten mit der erwarteten Anzahl der Bohrschen Magnetonen n

M^{2+}	n West u. Niu	n[1] erwartet	Anzahl der ungepaarten Elektronen
Mn	5.88	5.92	5
Fe	5.43	4.90	4
Co	5.17	3.87	3
Ni	3.19	2.83	2

1) siehe Literatur (36)

West und Niu (9) untersuchten nicht die Temperaturabhängigkeit des Magnetismus. Ihre Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

Eine Veränderung der Anzahl der Bohrschen Magnetonen mit der Temperatur fand Long (22) bei seinen magnetischen Experimenten an Fe^{2+}- und Fe^{3+}- Quadratataten. Die Messung des $Fe^{2+}C_4O_4(H_2O)_2$ von 300 °K bis 80 °K ergab konstant μ_B= 5.5 Bohrsche Magnetonen; zwischen 80 °K und 20.4 °K fiel der Wert allmählich auf 5.06 μ_B ab. Er führte die Abnahme der beobachteten Anzahl ungepaarter Elektronen nicht auf den Beginn einer antiferromagnetischen Ordnung zurück, sondern er erklärte die Beobachtung damit, daß sich unter Umständen die Symmetrie des Komplexes erniedrigt hat.

Der Eisen(III)- Komplex $Fe^{3+}(OH)(C_4O_4)(H_2O)_3$ verhielt sich etwas anders. Hier verringerte sich die Anzahl der Bohrschen Magnetonen μ_B zwischen 300 °K und 20.2 °K von 5.29 μ_B auf 1.85 μ_B. Den Befund kann man mit einer antiferromagnetischen Kopplung benachbarter Eisenkationen erklären; in der Struktur dieser Verbindung sollen die Ei-

senionen über OH- Gruppen miteinander verknüpft sein.

Verschiedene Ni(II)- Quadratat- Verbindungen sind von Ooijen, Reedijk und Spek (34) und Habenschuss und Gerstein (35) gemessen worden. Im ersten Fall handelt es sich um Substanzen der Formel $NiC_4O_4(C_3N_2H_4)_2(H_2O)_2$ (34). Bis etwa 16 °K wurden 3.21 μ_B ermittelt. Bei tieferer Temperatur sank die Zahl der Bohrschen Magnetonen auf 1.71 μ_B ab. Die Autoren nahmen eine axiale Verzerrung des Komplexes bzw. eine antiferromagnetische Kopplung an. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen Habenschuss und Gerstein (35) an ihren Kristallen $NiC_4O_4 \cdot 2H_2O$. Sie beobachteten für die Verbindung Curie- Weiss-Verhalten und fanden zwischen 250 °C und 3 °C 3.20 (4) μ_B. Die Bewertung der vorstehend aufgeführten Ergebnisse ist in Bezug auf die Arbeit von Riegler (5) und auf die vorliegende Arbeit problematisch, weil die Autoren nicht erkannt hatten, daß unter den von ihnen verwendeten Bedingungen Käfigeinschlußverbindungen entstanden, deren Zusammensetzung nicht den angegebenen Verhältnissen entsprach. Es sind deshalb bei der Berechnung der Molsuszeptibilitäten auch falsche Molekulargewichte eingesetzt worden. Daher erschien es zweckmäßig, eigene Untersuchungen anzustellen. Um eindeutige Bedingungen zu erhalten, wurden in einer Versuchsreihe die Dichlormethanclathrate untersucht. Das Dichlormethanmolekül ist diamagnetisch; sein Einbau in die Käfige sollte daher nur einen Beitrag zum Diamagnetismus liefern. In einer zweiten Versuchsreihe wurden die Sauerstoffclathrate studiert. Hierbei geht natürlich in die Messungen ein, daß das freie Sauerstoffmolekül selbst Diradikalcharakter hat und zwei ungepaarte Elektronen besitzt.
Diese Auswahl der beiden Stoffsysteme bot zusätzlich den Vorteil, den diamagnetischen Beitrag der Gerüststruktur zu extrapolieren.

M.I.2. Magnetische Erscheinungen

M.I.2.1. Diamagnetismus

Die klassische Theorie zur Beschreibung der Entstehung des Diamagnetismus geht vom Bohrschen Atommodell aus. Man nimmt an, daß um einen positiven Atomkern negative Elektronen kreisen. Läßt man auf das System ein Magnetfeld einwirken, so präzessieren die Ebenen der Elektronenbahnen mit der Larmorfrequenz $\Delta\omega$ um die Feldrichtung des angelegten Magnetfeldes.

$$\Delta\omega = \frac{1}{2}\cdot e\cdot\frac{H}{m}$$

e= Elektrische Elementarladung

m= Masse des Elektrons

H= Magnetfeld

Die Präzessionsbewegung bewirkt ein magnetisch, gerichtetes Zusatzmoment, das dem äußeren Feld entgegengerichtet ist. Wird das System auf ein Mol bezogen, so erhält man für die Molsuszeptibilität χ_{mol} die bekannte Langevinsche Beziehung

$$\chi_{mol} = -\frac{e^2\cdot N_L\cdot \mu_o}{6\cdot m}\cdot\sum_{i=1}^{n}\overline{R_i^2}$$

N_L= Loschmidtsche Zahl

μ_o= Permeabilität im Vakuum

R_i= Bahnradiien der verschiedenen Elektronen

Die quantenmechanische Beschreibung des Diamagnetismus führt zum gleichen Ergebnis, nur daß $\overline{R_i^2}$ nicht mehr als Mittelwert der Quadrate der Bahnradiien zu betrachten ist, sondern als Mittelwert des Integrals über den gesamten Raum.

Die Größenordnung der Molsuszeptibilität diamagnetischer Stoffe ist zwischen $-4\pi\cdot10^{-12}$ und $-4\pi\cdot10^{-9}$ m^3mol^{-1}.

Bei den magnetischen Messungen paramagnetischer Substanzen oder Verbindungen mit kooperativen Erscheinungen muß in jedem Fall eine diamagnetische Korrektur vorgenommen werden. Hier geht man im allgemeinen nach der Inkrementmethode vor. Das heißt, man addiert die diamagnetischen Anteile einzelner Komponenten einer Verbindung und subtrahiert sie von den Meßwerten. Die dazu benötigten Werte können der Literatur (36)(37) entnommen werden. Dabei muß auch der Bindungszustand der jeweiligen Komponente berücksichtigt werden.

M.I.2.2. Paramagnetismus

Paramagnetisches Verhalten wird durch ungepaarte Elektronen hervorgerufen. Das Curie- Gesetz

$$\chi = \frac{C}{T}$$

C= stoffspezifische Konstante χ = Suszeptibilität
T= Temperatur

beschreibt den Suszeptibilitätsverlauf, wenn man annimmt, daß sich die Teilchen untereinander nicht beeinflussen. Da dies jedoch nur selten der Fall ist, benutzt man meistens das Curie- Weiss- Gesetz zur Beschreibung des magnetischen Verhaltens.

Curie- Weiss- Gesetz

$$\chi = \frac{C}{T-\theta}$$

θ = Curie- Temperatur

Mit Hilfe der Langevinsche Beziehung

$$\chi_{mol} = \frac{(N_L \cdot \mu)^2 \cdot \mu_o}{3 \cdot RT}$$

μ = magnetisches Moment
μ_o = Permeabilität im Vakuum
R = Gaskonstante

kann man ein " experimentelles magnetisches Moment " μ_{exp} angeben, das für den Suszeptibilitätsverlauf nach Curie-Weiss folgendermaßen lautet:

$$\mu_{exp} = \sqrt{\frac{3 \cdot R(T-\Theta) \cdot \chi_{mol}}{N_L^2 \cdot \mu_o}}$$

Für den Fall einer großen Multiplettaufspaltung gegenüber kT, ergibt sich ein " effektives magnetisches Moment " μ_{eff} nach

$$\mu_{eff} = g \cdot \mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad .$$

g= Landéfaktor
J= Gesamtdrehimpulsquantenzahl

Bei kleiner Multiplettaufspaltung geht μ_{eff} über in

$$\mu_{eff} = \mu_B \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)} \quad .$$

L= Bahndrehimpulsquantenzahl
S= Spinquantenzahl

Bildet man aus μ_{exp} und μ_B bzw. μ_{eff} und μ_B den Quotienten, erhält man die experimentelle bzw. effektive Zahl der Bohrschen Magnetonen.

$$n_{exp} = \frac{\mu_{exp}}{\mu_B} \qquad \text{bzw.} \qquad n_{eff} = \frac{\mu_{eff}}{\mu_B}$$

n_{exp} = experimentelle Zahl der Bohrschen Magnetonen
n_{eff} = effektive Zahl der Bohrschen Magnetonen

Für die 3d- Übergangsmetallen gilt häufig der " nur Spin "-Magnetismus. Dabei gilt für μ_{eff}

$$\mu_{eff} = 2\mu_B \sqrt{S(S+1)} \quad .$$

Das rührt daher, daß die Bahnmomente ganz oder teilweise unterdrückt werden.
Die Größenordnung der paramagnetischen Molsuszeptibilität liegt zwischen $4\pi \cdot 10^{-12}$ und $4\pi \cdot 10^{-7}$ $m^3 mol^{-1}$.

M.I.2.3. Kooperativer Magnetismus

Bisher wurde nur auf die magnetischen Eigenschaften von freien Ionen oder Atomen eingegangen. Treten jedoch direkte bzw. indirekte Wechselwirkungen zwischen Nachbaratomen auf, findet man kooperative, magnetische Erscheinungen. Bei der Diskussion der interatomaren Wechselwirkung beschränkt man sich häufig auf die Spin- Spin- Wechselwirkung, die dann mit der Wechselwirkungsenergie ΔE durch folgende Gleichung in Beziehung steht:

$$\Delta E = -J_{ik} \vec{S}_i \vec{S}_K$$

J_i = Kopplungsenergie zwischen den Atomen bzw. Austauschintegral
$\vec{S}_i$ = resultierender Vektor des Spindrehimpulses des i-ten Atoms
$\vec{S}_k$ = resultierender Vektor des Spindrehimpulses des k-ten Atoms

Ferromagnetismus

Ferromagnetismus kann man dann beobachten, wenn die Spins benachbarter Atome parallel zueinanderstehen. Die gleichgesinnte Anordnung der Spins liegt jedoch nur in kleineren Bereichen vor. Die Richtungen sogenannter Weisschen Bezirke sind unterschiedlich , sodaß sich insgesamt die magnetischen Momente aufheben. Erst das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes erzeugt Permanentmagnete. Die Suszeptibilität ferromagnetischer Stoffe nimmt bis zur sogenannten Curie-

Temperatur T_C ab. Oberhalb T_C kann ihr magnetisches Verhalten mit der Curie- Weiss- Betrachtung beschrieben werden.

Antiferromagnetismus

Im Gegensatz zum Ferromagnetismus sind beim Antiferromagnetismus die Spins benachbarter Atome antiparallel angeordnet. Die Austauschintegrale sind hier negativ. Die Molsuszeptibilität ist durch folgende Beziehung gegeben:

$$\chi_{mol} = g_{eff}^2 \frac{N_L \cdot \mu_B^2 \cdot \mu_o}{3 \cdot kT} \cdot 3 \frac{\exp\left(-\frac{J_{ik}}{kT}\right)}{1+3 \cdot \exp\left(-\frac{J_{ik}}{kT}\right)} + N\alpha$$

g_{eff} = effektiver Landéfaktor
$N\alpha$ = temperaturabhängiger, paramagnetischer Anteil aus der van Vleckschen Theorie folgend
k = Boltzmannkonstante

Bis zur sogenannten Néel- Temperatur T_N steigt die Suszeptibilität, um oberhalb von T_N gemäß dem Curie- Weiss-Gesetz abzunehmen.

Ferrimagnetismus

Beim Ferrimagnetismus sind ebenfalls die Spins benachbarter Atome antiparallel angeordnet. Allerdings sind die Beiträge des Gesamtspins der verschiedenen Atome unterschiedlich groß. So hat zwar jedes Mn^{2+} und Fe^{3+} im $MnFe_2O_4$ fünf ungepaarte Elektronen, aber auf ein Mn^{2+}- Ion kommen zwei Fe^{2+}- Ionen pro Formeleinheit. Das bedeutet, daß man ein makroskopisches magnetisches Moment für fünf ungepaarte Elektronen finden muß. Das konnte experimentell auch bewiesen werden. Unterhalb der Curie- Temperatur T_C zeigen ferrimagnetische Stoffe unterschiedlichen Verlauf der Magnetisierung. Oberhalb von T_C tritt das Curie- Weiss- Gesetz in Kraft.

M.I.3. Magnetwaage nach Faraday

Die magnetischen Messungen wurden an einer Faraday- Waage durchgeführt. Eine genaue Beschreibung der verwendeten Magnetwaage findet sich in der Diplomarbeit von Abart (38). Deshalb sollen nur kurz die Funktionsweise und einige wichtige, physikalische Beziehungen zur Berechnung der Suszeptibiltät erwähnt werden.
Im Gegensatz zur Meßmethode nach Gouy wird bei der Faraday-Waage eine kleine Probe in ein inhomogenes Magnetfeld gebracht. Die Kraft, die im angelegten Feld auf die Substanz wirkt, beobachtet man als scheinbare Gewichtsdifferenz.
Den Zusammenhang zwischen der scheinbaren Gewichtsänderung und der Grammsuszeptibilität einer Verbindung bei einer bestimmten Temperatur und Feldstärke läßt sich durch folgende Gleichung herstellen (39):

$$\chi_g = \frac{w_X^{(H,T)} - w_L^{(H)}}{E_x} \cdot \beta(H)$$

χ_g = Grammsuszeptibilität
w_X = scheinbare Gewichtsveränderung der Probe
W_L = scheinbare Gewichtsveränderung des Leergefäßes
E_x = Einwaage der Probe
β = Eichfaktor der Apparatur
Der Eichfaktor der Apparatur und die scheinbare Gewichtsveränderung des Leergefäßes müssen vor der Messung in Abhängigkeit der Temperatur bzw. der Feldstärke bestimmt werden.
Der Meßplatz war so ausgerichtet, daß die Apparatur mit flüssigem Stickstoff bzw. flüssigem Helium gekühlt werden konnte, je nachdem wie weit die Temperatur gesenkt werden sollte. Mit Helium als Kühlmittel konnte eine Temperatur von etwa 4 °K erreicht werden.

Die Eichung des Meßplatzes wurde mit $CoHg(SCN)_4$ vorgenommen. Dabei ist darauf zu achten, daß die Eichsubstanz möglichst wenig mit anderen Metallionen verunreinigt ist.
Die Errechnung der Gramm- bzw. Molsuszeptibilitäten aus den Meßdaten konnte mit Hilfe speziell angefertigter Computerprogramme durchgeführt werden.

M.I.4. Messungen

M.I.4.1. Durchführung

In die Probenschälchen aus Quarz wurden zwischen 14 mg und 52 mg der Substanzen eingewogen. Die Messung wurde bei Raumtemperatur begonnen. Anfangs wurde in 30 °K- Schritten, später (ab etwa 100 °K) in 10 °K- Schritten abgekühlt. Dabei wurde bei jeder Temperatureinstellung die Gewichtsveränderung der Probe festgehalten. Vor jeder Ablesung des scheinbaren Gewichtsverlustes an der Digitalanzeige wurde auf Temperaturkonstanz überprüft.
Gleichzeitig wurde bei jeder Temperatur die Abhängigkeit der Gewichtsveränderung der Probe von der Feldstärke H ermittelt. Die Feldstärke wurde zwischen $3.2 \cdot 10^5$ $A \cdot m^{-1}$ und $7.2 \cdot 10^5$ $A \cdot m^{-1}$ variiert.

M.I.4.2. Auswertung der Meßdaten

M.I.4.2.1. Diamagnetische Korrektur

Zur diamagnetischen Korrektur wurde die Molsuszeptibilität χ_{mol} des $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_2Cl_2$ experimentell ermittelt. Dabei wurde die Suszeptibilität bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Es ergab sich wie erwartet für die Suszeptibilität eine Temperaturunabhängigkeit. Der Mittelwert betrug $\chi_{mol} = -267.77$ ($4\pi \cdot 10^{-12}$ $m^3 \cdot mol^{-1}$). Bevor dieser Wert zur Korrektur der magnetischen Meßdaten eingesetzt werden kann, müssen die diamagnetischen Anteile des Zn^{2+} und des CH_2Cl_2 abgezogen werden. Für das Zn^{2+} wurde

χ_{mol} = - 7.00 ($4\pi \cdot 10^{-12}$ $m^3 \cdot mol^{-1}$) und für das Dichlormethan χ_{mol} = - 50.07 ($4\pi \cdot 10^{-12}$ $m^3 \cdot mol^{-1}$) eingesetzt (36). Der Wert für das CH_2Cl_2 wurde nach der Inkrementmethode berechnet (siehe M.I.2.1.).
Es ergibt sich nun für die Molsuszeptibilität χ_{mol} des Gerüstgitters ohne Metallatome und ohne Gastkomponente:

$(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_2Cl_2$	- 267.77
$3 \cdot Zn^{2+}$	- (- 21.00)
$1 \cdot CH_2Cl_2$	- (- 50.07)
χ_{mol} (Gerüstgitter) =	- 196.70 ($4\pi \cdot 10^{-12}$ $m^3 \cdot mol^{-1}$)

Zur Korrektur der magnetischen Messungen muß lediglich noch der diamagnetische Anteil des jeweiligen Metallatoms und der jeweiligen Gastkomponente addiert werden.

Eine Bestimmung des diamagnetischen Anteils der Gerüststruktur ausschließlich nach der Inkrementmethode wäre auch möglich. Jedoch ist die Methode für größere Strukturverbände dieser Art nicht besonders geeignet. Dafür gibt es vor allem zwei Gründe:

a) Es ist äußerst schwierig, jede Bindung in der Gerüststruktur angemessen zu berücksichtigen.
b) Bei aromatischen Molekülen ist die Methode unzuverlässig.

Zum Vergleich wurde dennoch versucht, den diamagnetischen Anteil des Gerüstgitters nach drei verschiedenen Methoden

aus den Inkrementen (36) zu berechnen. Bei der ersten Methode nach Pascal und Pacault wurden Zahlenwerte verwendet, die aus dem Experiment stammen (36) , bei der zweiten wurden theoretisch bestimmte Werte (36) nach Tillieu, Guy und Baudet und bei der dritten Methode theoretisch- empirische Werte nach Haberditzl (36) eingesetzt. Dabei ergaben sich für das Quadratatanion folgende Molsuszeptibilitäten:

Pascal und Pacault: - 32.34 ($4\pi \cdot 10^{-12}$ $m^3 \cdot mol^{-1}$)
Tillieu, Guy und Baudet: - 48.56 ($4\pi \cdot 10^{-12}$ $m^3 \cdot mol^{-1}$)
Haberditzl: - 33.70 ($4\pi \cdot 10^{-12}$ $m^3 \cdot mol^{-1}$)

Für das koordinativ gebundene Wasser wurde ein Wert von - 14.00 ($4\pi \cdot 10^{-12}$ $m^3 \cdot mol^{-1}$) pro Wassermolekül eingesetzt. Damit errechnet sich der diamagnetische Anteil des Gerüstgitters ohne Metallatome und ohne Gastkomponente für den ersten Fall zu - 181.02 ($4\pi \cdot 10^{-12}$ $m^3 \cdot mol^{-1}$), für den zweiten Fall zu - 229.68 ($4\pi \cdot 10^{-12}$ $m^3 \cdot mol^{-1}$) und für den dritten Fall zu - 185.10 ($4\pi \cdot 10^{-12}$ $m^3 \cdot mol^{-1}$).

Die größten Unbestimmtheiten der angewandten Berechnungsmethoden liegen darin, daß die M - O- Verknüpfung ungenügend und der eventuell auftretende " Ringstrom " des Quadratatanions nicht ausreichend berücksichtigt werden konnten.

Vergleicht man die berechneten Werte mit dem in dieser Arbeit experimentell bestimmten Wert für den diamagnetischen Anteil des Gerüstgitters, erkennt man, daß sie relativ ähnlich sind. Aus den oben angeführten Gründen wurde dem selbst bestimmten , experimentellen Wert der Vorzug gegeben.

M.I.4.2.2. Meßergebnisse

Die einzelnen Meßwerte sind im Anhang in den Tabellen N-93 bis N-100 aufgelistet.
Eine graphische Auftragung der Meßdaten findet sich in den Abbildungen M-1 bis M-5. Ergebnisse von den Clathraten mit dem gleichen Übergangsmetall wurden jeweils in einer Abbildung zusammengefaßt. Als Abszisse wurde die Temperatur T und als Ordinate der Kehrwert der Molsuszeptibilität $\frac{1}{\chi_{mol}}$ gewählt. Dabei wurde für die Molsuszeptibiltät der für den diamagnetischen Anteil korrigierte Wert eingesetzt.

Wie man erkennt, ergeben sich durch diese Art der Darstellung Geraden (Korrelationskoeffizienten: siehe Tabelle M-2). Das bedeutet, daß bei allen Proben der Suszeptibilitätsverlauf nach dem Curie- Weiss- Gesetz erfolgt:

$$\frac{1}{\chi_{mol}} = \frac{T - \Theta}{C}$$

Aus den Schnittpunkten der Geraden mit der x- Achse kann die stoffspezifische Curie- Temperatur Θ berechnet werden.
Um das experimentelle magnetische Moment μ_{exp} zu erhalten, muß die Langevinsche Gleichung in umgewandelter Form verwendet werden:

$$\mu_{exp} = \sqrt{\frac{3\,R}{N_L^2 \cdot b \cdot \mu_o}} \quad .$$

Als Konstanten wurden eingesetzt:
$R = 8.314\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
$\mu_o = 4\pi \cdot 10^{-7}\ H \cdot m^{-1}$
$N_L = 6.023 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}$
b = Steigung der Geraden in $\frac{1}{4\pi \cdot 10^{-6}} \cdot \frac{mol}{m^3 \cdot K}$

Das experimentelle magnetische Moment μ_{exp} besitzt dann die Einheit $A \cdot m^2$.

Abbildung M-1

Beobachteter Suszeptibilitätsverlauf von $(MnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G$

- ○ G= O_2
- ● G= CH_2Cl_2

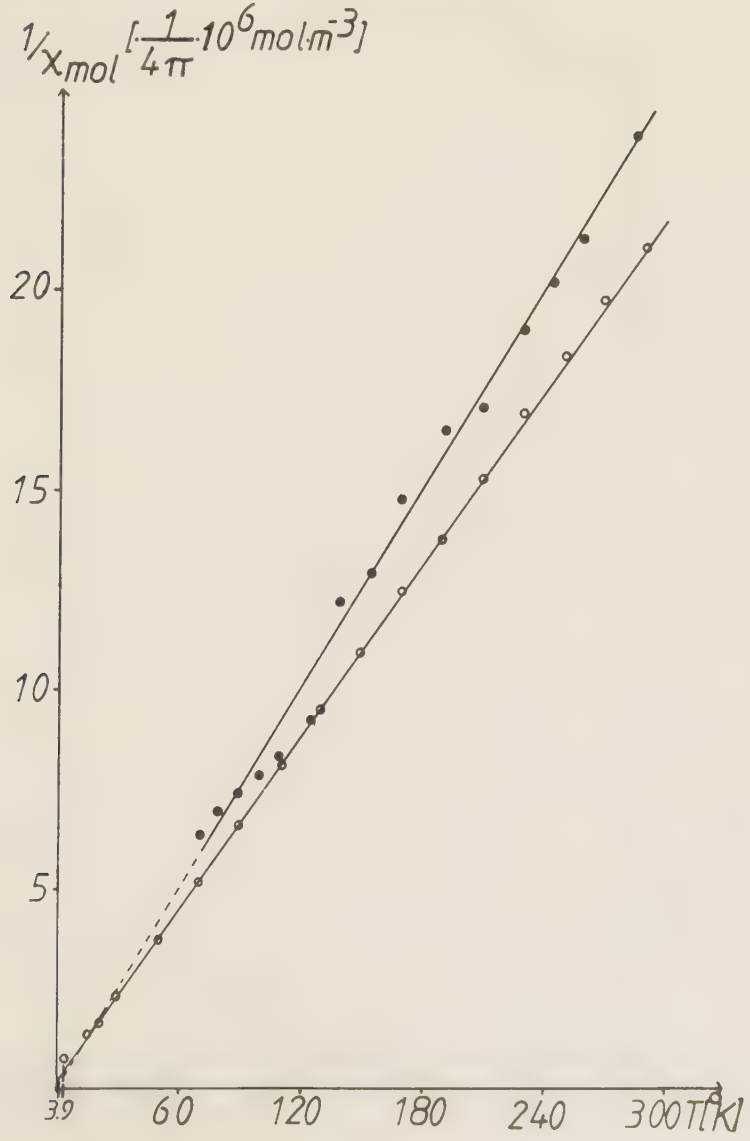


Abbildung M-2

Beobachteter Suszeptibilitätsverlauf von $(FeC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_2Cl_2$

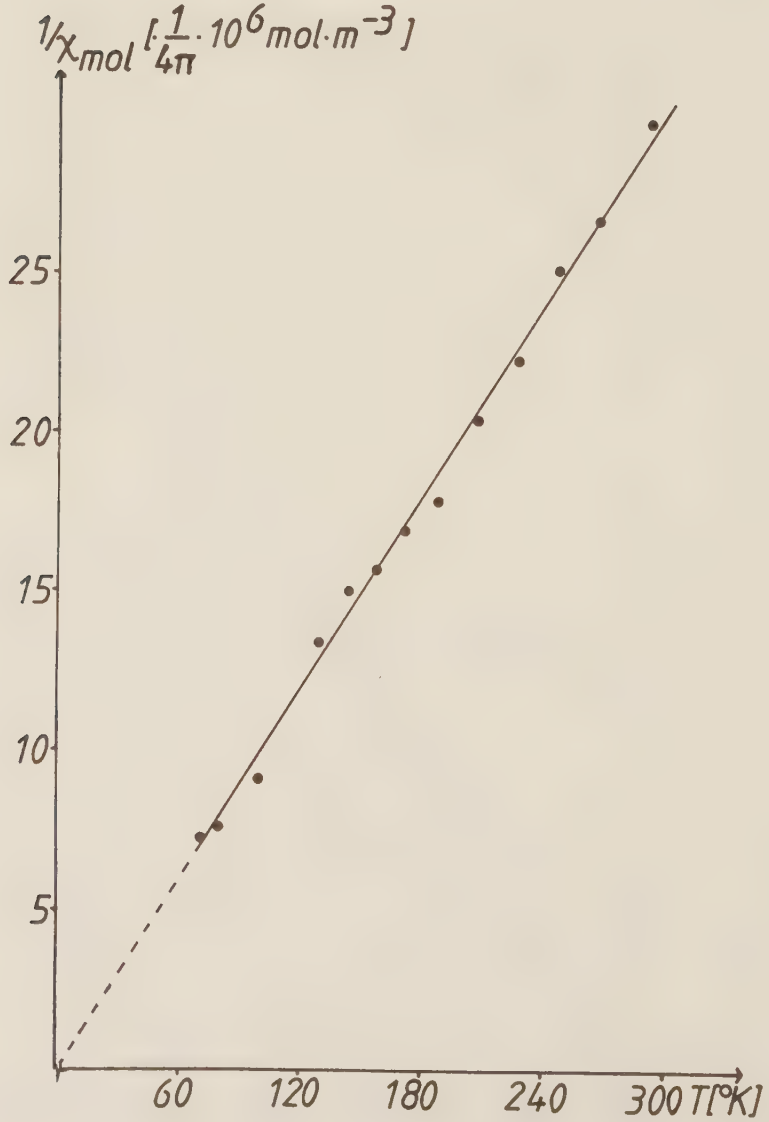


Abbildung M-3

Beobachteter Suszeptibilitätsverlauf von $(CoC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G$

- ○ G= O_2
- ● G= CH_2Cl_2

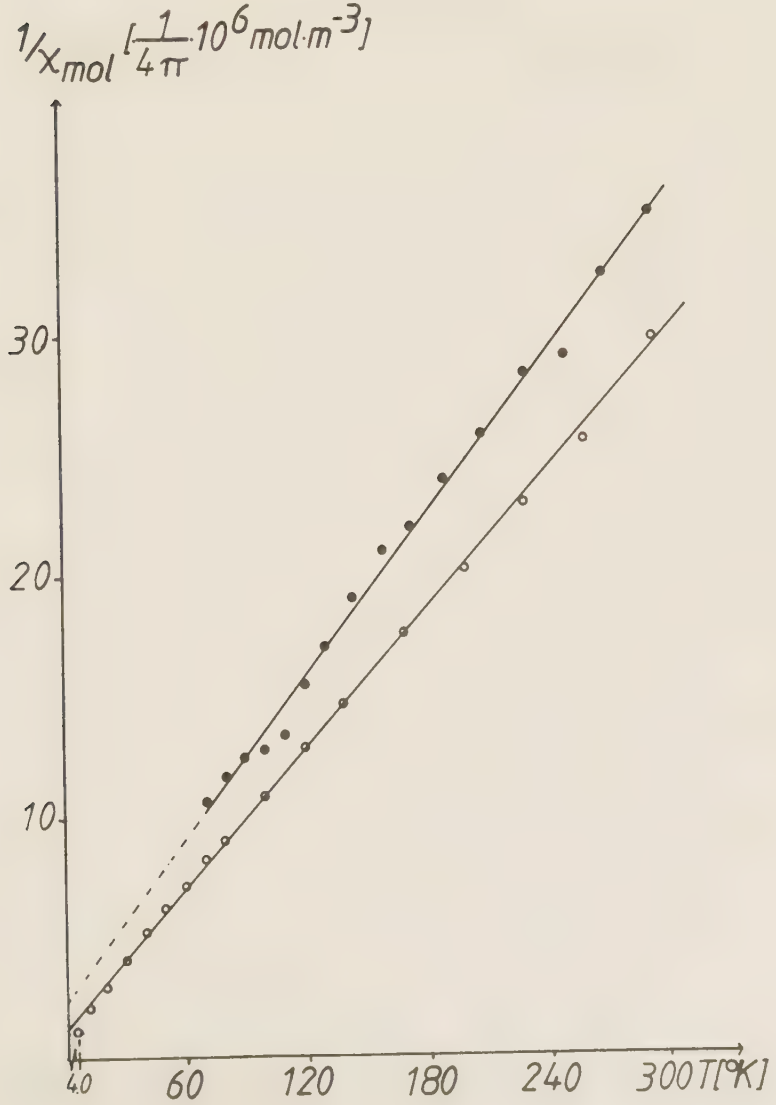


Abbildung M-4

Beobachteter Suszeptibilitätsverlauf von $(NiC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G$

- ○ G= O_2
- ● G= CH_2Cl_2

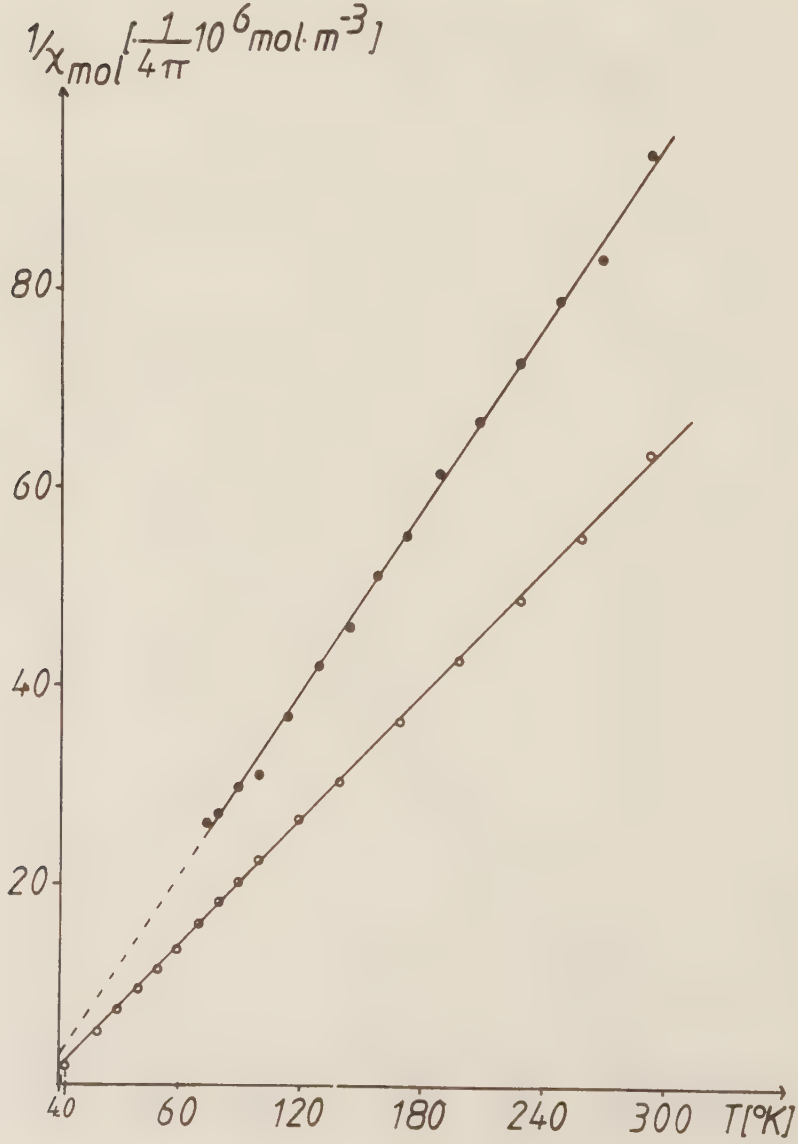
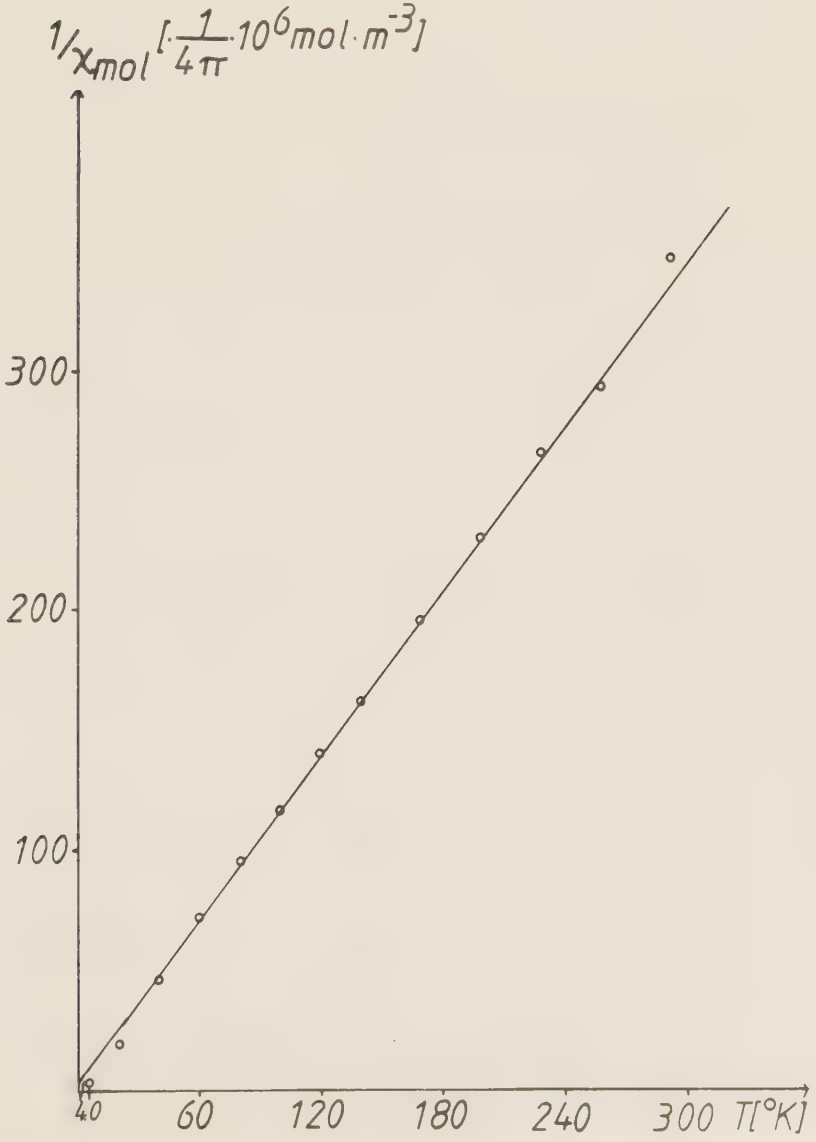


Abbildung M-5

Beobachteter Suszeptibilitätsverlauf von $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot O_2$



Die experimentelle Zahl Bohrscher Magnetonen n_{exp} bestimmt man aus dem Quotienten $\frac{\mu_{exp}}{\mu_B} = n_{exp}$.

$\mu_B = 9.2731 \cdot 10^{-24}$ A·m^2

In der Tabelle M-2 sind die so ermittelten Ergebnisse der magnetischen Messungen zusammengefaßt.

Tabelle M-2

Zusammenfassung der magnetischen Meßergebnisse der Käfigeinschlußverbindungen $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G$; G= O_2, CH_2Cl_2

M^{2+}/ Gastmolekül	n_{exp} pro Formeleinheit	Θ (°K)	r^2
Mn/			
O_2	10.54	- 2.89	0.9998
CH_2Cl_2	9.77	+ 1.36	0.9933
Fe/			
CH_2Cl_2	8.98	+ 1.69	0.9957
Co/			
O_2	9.15	- 13.58	0.9988
CH_2Cl_2	8.45	- 20.18	0.9928
Ni/			
O_2	6.21	- 6.73	0.9994
CH_2Cl_2	5.13	- 9.30	0.9982
Zn/			
O_2	2.64	- 1.06	0.9992
CH_2Cl_2	0.00	0.00	0.9584

n_{exp} = experimentelle Anzahl der Bohrschen Magnetonen
Θ = stoffspezifische Curie- Temperatur
r^2 = Korrelationskoeffizient

Die lineare Regression für die erhaltenen Geraden ist in allen Fällen relativ gut.

In der Tabelle M-3 werden die experimentell ermittelten Daten den berechneten gegenübergestellt. Dabei wurden die Werte für $n_{erwartet}$ für die Dichlormethanverbindungen direkt der Literatur entnommen (36). Der erwartete Wert für das Sauerstoffmolekül wurde aus der in der Literatur angegebenen Molsuszeptibilität (36) errechnet. Diese ist für das freie, gasförmige Sauerstoffmolekül mit $\chi_{mol} = 3.40$ ($4\pi \cdot 10^{-9}$ $m^3 \cdot mol^{-1}$) bei T = 295 °K angegeben.

Tabelle M-3

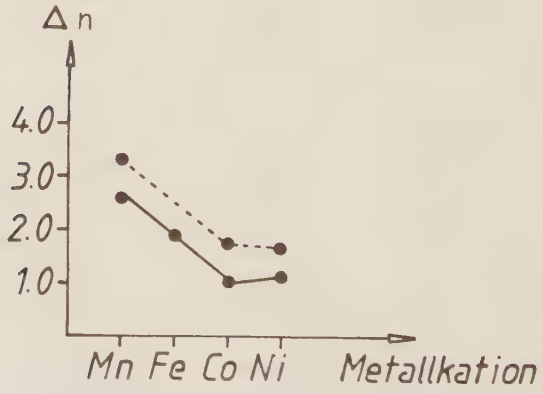
Vergleich der experimentellen mit der erwarteten (36) Anzahl der Bohrschen Magnetonen n für die Clathrate $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G$ (G= O_2, CH_2Cl_2). Die angeführten Werte wurden auf 1/3 $(MC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G$ bezogen.

M^{2+}	G	Anzahl der ungepaarten Elektronen	Anzahl der Bohrschen Magnetonen		Differenz $n_{erw.} - n_{exp.}$ (= Δ n)
			$n_{exp.}$	$n_{erw.}$	
Mn	CH_2Cl_2	5.00	3.26	5.92	2.66
	O_2	5.66	3.51	6.86	3.35
Fe	CH_2Cl_2	4.00	2.99	4.90	1.91
Co	CH_2Cl_2	3.00	2.82	3.87	1.05
	O_2	3.66	3.05	4.81	1.76
Ni	CH_2Cl_2	2.00	1.71	2.83	1.12
	O_2	2.66	2.07	3.77	1.70
Zn	CH_2Cl_2	0.00	0.00	0.00	0.00
	O_2	0.66	0.88	0.94	0.06

Die beobachtete Anzahl der Bohrschen Magnetonen $n_{exp.}$ ist außer beim Zink- Sauerstoff- Clathrat zu niedrig.
Die Differenz Δn die in der rechten Spalte aufgetragen ist, nimmt für die Dichlormethanverbindungen vom Mangan, Eisen und Kobalt ab, um zum Nickel wieder anzusteigen.
Für die Sauerstoffclathrate zeigt die Differenzbildung folgende Reihenfolge: Mn > Co > Ni > Zn.
Vergleicht man die Differenzen der erwarteten und der beobachteten Anzahl der Bohrschen Magnetonen n der Clathrate mit ein und demselben Metallion, so ist Δn für die Dichlormethanverbindung in allen Fällen niedriger.

Eine Auftragung der Differenz Δn gegen die Metallkationen ergibt die in der Abbildung M-6 dargestellte Graphik.

Abbildung M-6
Auftragung der Differenz Δn gegen die Metallkationen
--- O_2 —— CH_2Cl_2



Es bereitet zunächst Schwierigkeiten, die erhaltenen magnetischen Ergebnisse einwandfrei zu deuten.
Die magnetischen Messungen ergaben mit Ausnahme des $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot O_2$ für die Proben eine für high- spin- Komplexe im Oktaederfeld zu geringe Anzahl an Bohrschen Magnetonen. Damit wird ein Beitrag durch Spin- Bahn- Kopplung unwahrscheinlich, da dieser in der Regel höhere Werte liefert.
Man muß daher nach anderen Erklärungen suchen. Vordergründig drängen sich fünf Möglichkeiten auf:

a) Die Umgebung der Metallionen ist mit Sicherheit nicht exakt oktaedrisch, sondern teilweise verzerrt, was zu einer anderen Elektronenverteilung führen könnte. Riegler (5) hat diese Asymmetrie unter anderem durch die unterschiedlichen Bindungsgrade M - O deutlich herausgestellt. Die einzelnen M - O- Bindungen unterscheiden sich in ihrer Länge um bis zu 11 pm.
b) Der Ligand könnte im Vergleich zu O^{2-} sehr weich und die Ligandenfeldaufspaltung intensiver sein. Es könnte durch Zufall eine Aufweitung erreicht werden, in der high- und low- spin- Konfiguration mehr oder weniger gleichwertig werden. Dadurch müßte die Zahl der ungepaarten Elektronen abnehmen.
c) Der tatsächliche Bindungszustand mit der Ligand- Metall- Wechselwirkung könnte durch Beteiligung eines Cyclobuteniumdikations charakterisiert sein. In diesem Fall müßte das Metallion als Elektronenakzeptor wirken und aus dem Liganden Elektronen in die d- Orbitale aufnehmen. Die Vierbindigkeit des Liganden wäre kein Widerspruch zu einem Liganden- Dikation, das einem Hückel-Aromaten entspräche.

d) Es könnte sein, daß die Gastkomponente entsprechend ihrer Elektronenaffinität anteilsmäßig am gesamten Bindungssystem beteiligt ist. Praktisch bedeutet dies, daß beispielsweise bei den Sauerstoffclathraten der Übergang zu einem Radikalanion O_2^- von Wichtigkeit sein könnte.

e) Man könnte auch diskutieren, daß der eingeschlossene Sauerstoff durch die Wechselwirkungen mit den Käfigwänden in einen Singulettzustand übergeht. Ein solches Verhalten ist vom Sauerstoff in den Kanälen von Zeolithen, im Schichtzwischenraum von Vermiculiten (Batavit)(43) und nach der Adsorption an bestimmten Festkörperoberflächen bekannt geworden. Diese Möglichkeit kann im vorliegenden Fall nicht verallgemeinert werden, weil man für das Zink-Sauerstoffclathrat den erwarteten Paramagnetismus für den Sauerstoff findet.

Daß zum Teil ungewöhnliche Wechselwirkungen vorliegen, zeigt jeweils der Vergleich der entsprechenden Dichlormethan- und Sauerstoffclathrate. Nur für die Zink- Sauerstoff- Käfige mit dem diamagnetischen Zinkion entspricht der ermittelte Paramagnetismus dem Wert für ein normales Sauerstoffmolekül. In allen anderen Fällen ist der Sauerstoffbeitrag zum Paramagnetismus , errechnet aus der Differenz des Sauerstoff- und des Dichlormethanclathrats, viel zu niedrig. Daß im Fall der Sauerstoffverbindungen tatsächlich starke Wechselwirkungen vorliegen, beweist die intensive Gelbfärbung. Eine solche Verfärbung der ansonsten farblosen Zinkclathrate wurde außer mit O_2 nur noch mit SO_2 im Käfig beobachtet. Die Bildung eines chargetransfer- Komplexes würde die Elektronenstruktur des diamagnetischen Liganden gleichzeitig aber auch die Elektronenstruktur der Übergangsmetalle mit nur teilweise aufgefüllten d- Orbitale beeinflussen.

Um eventuell Hinweise auf derartige Möglichkeiten zu erhalten, wurden die Proben zusätzlich UV- spektroskopisch untersucht.

M.II. UV- spektroskopische Untersuchungen

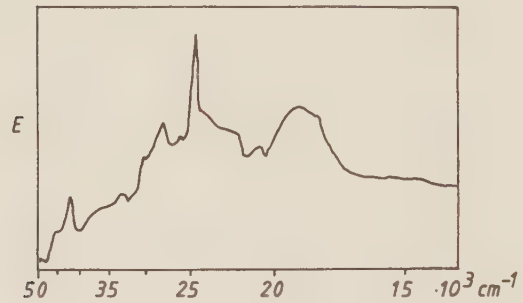
M.II.1. Durchführung

Die UV- Messungen mußten am Festkörper gemacht werden, da die Clathrate nur unter Zerstörung der Gerüststruktur aufgelöst werden können. Dazu wurden die feinpulvrigen Proben in Quarzküvetten gefüllt (Dicke: 0.2 mm). Dabei ist darauf zu achten, daß das Pulver möglichst dicht gepackt wird und die Oberfläche des Präparats keine Vertiefungen aufweist. Das kann man im allgemeinen durch sorgfältiges Klopfen erreichen.
Die Messungen wurden an einem Gerät der Firma Perkin Ellmer 555 UV- VIS- Spektrometer durchgeführt. Als Vergleichssubstanz wurde Bariumsulfat verwendet. Es wurde der Wellenlängenbereich von 800 nm bis 200 nm durchlaufen.
Zusätzlich zu den Sauerstoff- und Dichlormethanclathraten wurden die UV- Spektren der entsprechenden Sulfate aufgenommen. Hiermit konnten die erhaltenen Messungen mit den Literaturwerten besser verglichen werden.

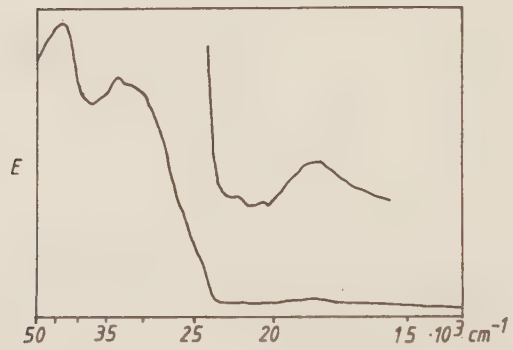
M.II.2. Meßdaten

Aus den Spektren wurden die beobachteten Elektronenübergänge entnommen. In den Tabellen M-4 bis M-8 sind die ermittelten Ergebnisse zusammengefaßt und den Literaturwerten des entsprechenden oktaedrischen Hexaquoions gegenübergestellt (40). Die Zuordnung der Übergänge in der rechten Spalte bezieht sich auf das Hexaquoion.
In den Abbildungen M-7 bis M-20 sind die erhaltenen Spektren graphisch dargestellt. Dabei bedeutet E die Extinktion.
Die Spektren sind bei unterschiedlichen Verstärkungen aufgenommen worden, sodaß die Peakhöhen verschiedener Spektren nicht direkt miteinander verglichen werden können. Treten in einem Diagramm zwei Kurven auf, so ist die obere Kurve mit einer größeren Verstärkung aufgenommen worden, um diesen Wellänegenbereich genauer darzustellen (z.B. beim Mangan).

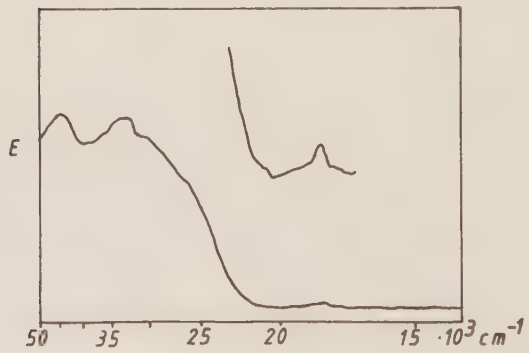
Abbildungen M-7 bis M-9
Elektronenspektren der Manganverbindungen



Mangan-
Sulfat

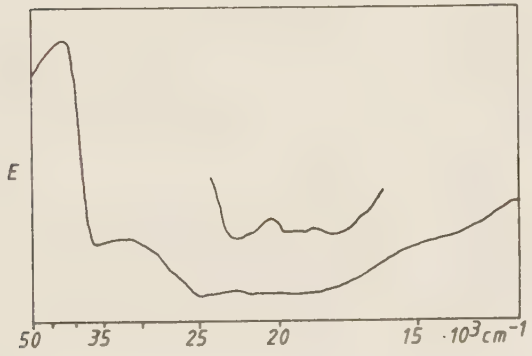


Manganclathrat
mit G= CH_2Cl_2

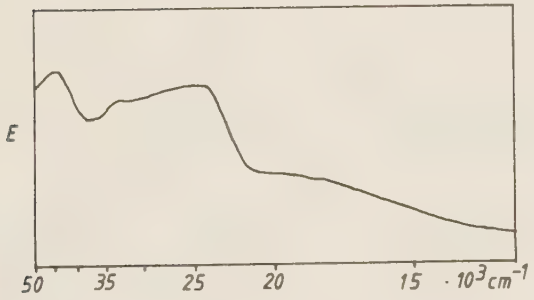


Manganclathrat
mit G = O_2

Abbildungen M-10 und M-11
Elektronenspektren der Eisenverbindungen



Eisen-
Sulfat



Eisenclathrat
mit G= CH_2Cl_2

Tabelle M-4

Elektronenspektren der Manganclathrate $(MnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G$ (G= O_2, CH_2Cl_2) im Vergleich zum Mangansulfat und Manganhexaquoion

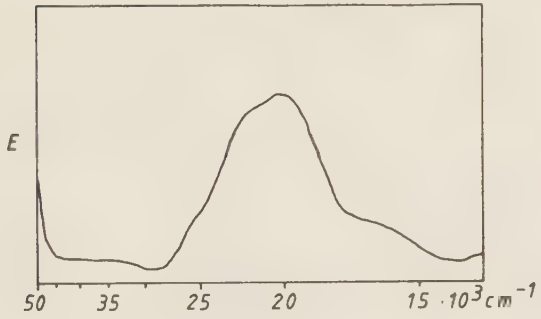
Clathrate mit O_2 $\bar{\nu}(cm^{-1})$	Clathrate mit CH_2Cl_2 $\bar{\nu}(cm^{-1})$	$MnSO_4 \cdot 4H_2O$ $\bar{\nu}(cm^{-1})$	$Mn(H_2O)_6^{2+}$ $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) (Lit.:40)	$Mn(H_2O)_6^{2+}$ Art des Übergangs (Lit.:40)
18182	18868	18868	18870	$^4T_{1g}(G)$
20619	20619	20619		
21739	21739	21739	23120	$^4T_{2g}(G)$
24691	24691	25000	24960	$^4A_{1g}, ^4E_g$
25641	25974	25974	25235	(G)
	27778	27397	27980	$^4T_{2g}(D)$
	30303	29851	29750	$^4E_g(D)$
31746		31746	32960	$^2T_{1g}(F)$
33898	33333			
	35714			
		40816	40820	$^4A_{2g}(F)$
42553	42553			

Tabelle M-5

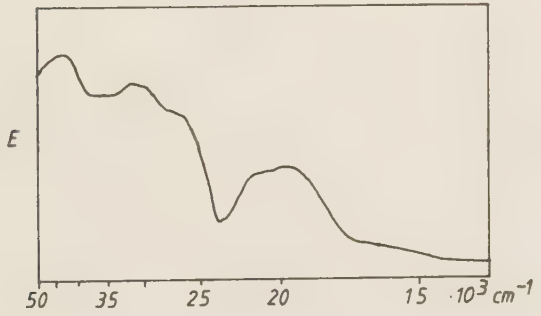
Elektronenspektrum des Eisenclathrats $(FeC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_2Cl_2$ im Vergleich zum Eisensulfat und Eisenhexaquoion

Clathrat mit CH_2Cl_2 $\bar{\nu}(cm^{-1})$	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ $\bar{\nu}(cm^{-1})$	$Fe(H_2O)_6^{2+}$ $\bar{\nu}(cm^{-1})$ (Lit.:40)	$Fe(H_2O)_6^{2+}$ Art des Übergangs (Lit.:40)
		8300	$^5T_{2g} \longrightarrow {}^5E_g$
		10400	
	22472		
24390			
32258	31746		
	38462		
42553			

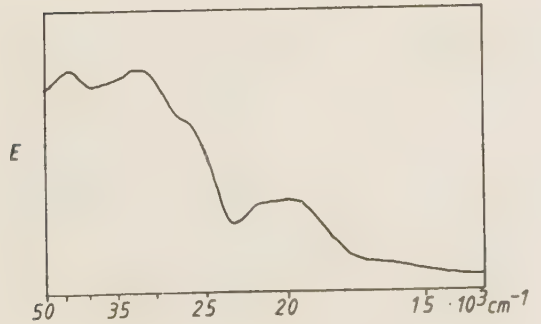
Abbildungen M-12 bis M-14
Elektronenspektren der Kobaltverbindungen



Kobalt-
Sulfat

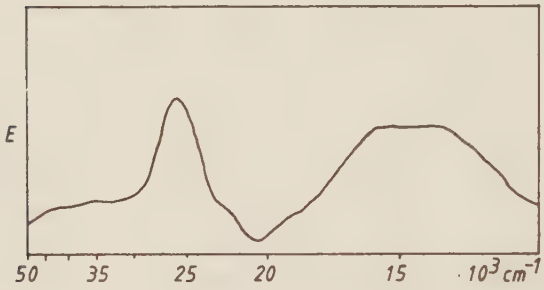


Kobaltclathrat
mit G= CH_2Cl_2

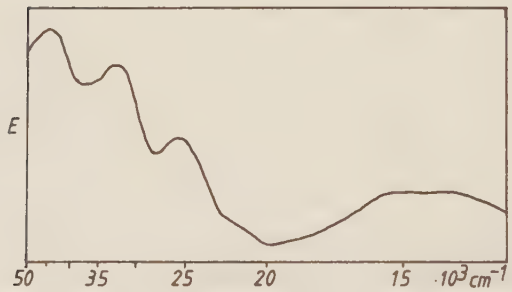


Kobaltclathrat
mit G= O_2

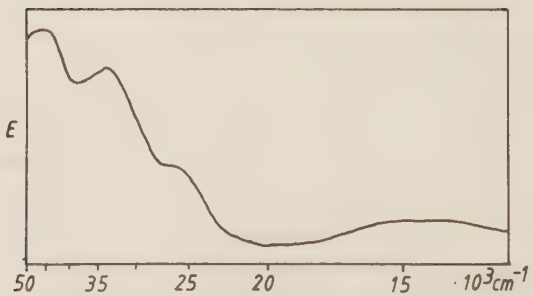
Abbildungen M-15 bis M-17
Elektronenspektren der Nickelverbindungen



Nickel-
Sulfat



Nickelclathrat
mit G= CH_2Cl_2



Nickelclathrat
mit G= O_2

Tabelle M-6

Elektronenspektren der Kobaltclathrate $(CoC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G$ (G= O_2, CH_2Cl_2) im Vergleich zum Kobaltsulfat und Kobalthexaquoion

Clathrate mit		$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	$Co(H_2O)_6^{2+}$	
O_2 $\bar{\nu}$ (cm^{-1})	CH_2Cl_2 $\bar{\nu}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ (cm^{-1}) (Lit.:40)	Art des Übergangs (Lit.:40)
			8100	$^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$
		15873	16000	$^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$
19231	19417	19417	19400	$^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$
24691	24691	22472		
26110	25974	25974		
30769	30303			
43478	42553			

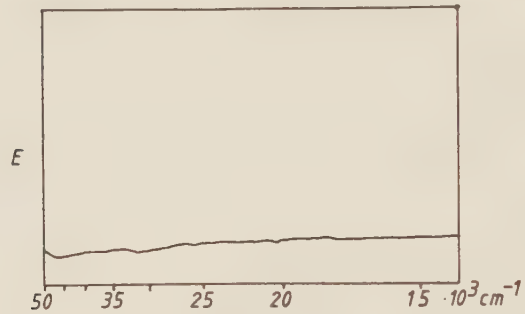
Tabelle M-7

Elektronenspektren der Nickelclathrate $(NiC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G$ (G= O_2, CH_2Cl_2) im Vergleich zum Nickelsulfat und Nickelhexaquoion

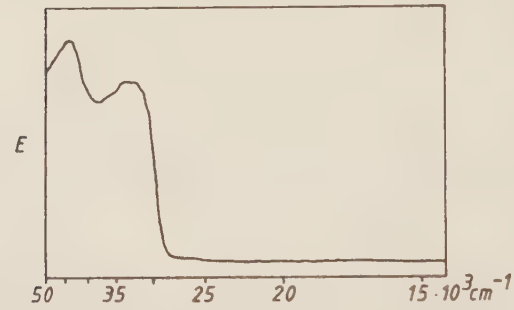
Clathrate mit		$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	$Ni(H_2O)_6^{2+}$	
O_2 $\bar{\nu}$ (cm^{-1})	CH_2Cl_2 $\bar{\nu}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ (cm^{-1}) (Lit.:40)	Art des Übergangs (Lit.:40)
			8500	$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$
13514	13605	13889	13800	$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$
15267	15267	15625	15200	$^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$
21739	21978	21739	22000	$^3A_{2g} \rightarrow {}^1T_{1g}$
24691				
25641	25641	25641	25300	$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$
33898	32258			
43478	43478			

Abbildungen M-18 bis M-20

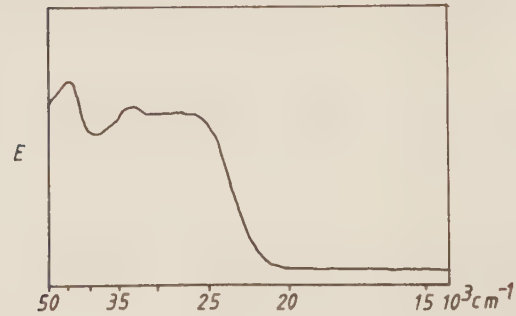
Elektronenspektren der Zinkverbindungen



Zink-
Sulfat



Zinkclathrat
mit G= CH_2Cl_2



Zinkclathrat
mit G= O_2

Tabelle M-8

Elektronenspektren der Zinkclathrate $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot G$ (G= O_2, CH_2Cl_2)

$\bar{\nu}$ (cm^{-1}) G= O_2	$\bar{\nu}$ (cm^{-1}) G= CH_2Cl_2
24691	
	30303
32787	33898
35714	35714
43478	43478

Die aus den UV- Spektren der Zinkclathrate erhaltenen Elektronenübergänge erleichtern die Interpretation der übrigen Spektren. So werden die vier beobachteten Absorptionsbanden des $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot CH_2Cl_2$ bei 30303 cm^{-1}, bei 33898 cm^{-1}, bei 35714 cm^{-1} und bei 43478 cm^{-1} wahrscheinlich vom Quadratatanion verursacht. Beim $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot O_2$ kommt eine Bande bei 24691 cm^{-1} hinzu. Sie ist vermutlich dem eingeschlossenen Sauerstoffmolekül zuzuordnen. In einigen Fällen jedoch ist diese Bande nicht klar erkennbar, da sie von den Peaks des Metallkations überlagert ist; zum Beispiel beim Mangan- und Kobaltclathrat. Bleiben die Absorptionsbanden des Quadratatanions und des Sauerstoffmoleküls unberücksichtigt, so sind die ermittelten Elektronenübergänge der Clathrate mit Ausnahme des Eisenquadratats den Literaturwerten für das oktaedrische Hexaquoion recht ähnlich. Es ist deshalb anzunehmen, daß die Metallkationen in den untersuchten Clathraten ebenso eine oktaedrische Umgebung besitzen.
Die Bande bei 24691 cm^{-1} für das Sauerstoff- Zink- Clathrat liegt im sichtbaren Bereich. Sie dürfte einer charge- transfer- Bande entsprechen.

Die Manganverbindung zeigt ebenfalls eine schwache Gelbfärbung. Bei den Nickel- und Kobaltclathraten ist optisch eine Farbänderung nicht zu erkennen, da diese von Haus aus intensiv gefärbt sind. Die Bande tritt im Spektrum sowohl beim Mangan als auch beim Kobalt und Nickel auf. Verschiedentlich findet man dieselbe Bande auch bei den Dichlormethanverbindungen, zum Beispiel beim Mangan und beim Kobalt.

M.III. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Zunächst soll das Verhalten der Dichlormethanclathrate diskutiert werden.
Geht man von der Möglichkeit aus, daß das Metallion zwei Elektronen vom Liganden in die d- Orbitale aufnimmt, erhält man für das Mangan drei, für das Eisen zwei, für das Kobalt ein und für das Nickel kein ungepaartes Elektron. Das würde bedeuten, daß bei einem " nur Spin "- Magnetismus 3.87, 2.83, 1.73 bzw. 0.00 μ_B beobachtet werden müßten. Beim Vergleich mit $n_{exp.}$ in der Tabelle M-3 erkennt man, daß die Übereinstimmung der beiden Daten beim Eisen gut, beim Mangan mäßig und beim Kobalt und Nickel eher ungenügend ist.

Führt man die Annahme, daß low- und high- spin- Elektronenkonfigurationen nebeneinander vorliegen, rechnerisch aus, müßte man für das Mangan drei, für das Eisen zwei und für das Kobalt ebenfalls zwei Elektronen finden, wenn das Verhältnis low- spin : high- spin = 1 : 1 ist. In diesem Fall müßte man 3.87 bzw. 2.83 μ_B vorfinden. Die Werte kämen den gemessenen Daten recht nahe (Tabelle M-3).

Für das Nickel ist eine derartige Annahme nicht vernünftig. Das Ni^{2+}- Ion ist ein d^8- Ion. Das heißt, daß zwei ungepaarte Elektronen sich im Oktaederfeld in dem d_{z^2}- und $d_{x^2-y^2}$- Orbital befinden. Diese sind energiegleich. Bei einer Spinpaarung, also einer " low- spin "- Elektronenkonfiguration, kann kein Energiegewinn erfolgen.
Ist das Oktaederfeld dagegen in einer Richtung leicht verzerrt, tritt eine andere Aufspaltung der d- Orbitale des Metallions ein. Eine solche Verzerrung könnte man sich in Richtung der z- Achse vorstellen, was dann zu einer annähernd quadratisch planaren Koordination führen würde. Dies bedingt eine Paarung aller Elektronen, sodaß der Magnetismus nur diamagnetischer Natur wäre. Existieren oktaedrische und quadratisch planare Koordinationen nebeneinander, würde man im Mittel ein ungepaartes Elektron finden. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist in der Literatur das $Ni(H_2O)_2\ Ni(CN)_4 \cdot x\ H_2O$ (41)(42).
Überträgt man diese Möglichkeit auf das Nickelclathrat, erkennt man, daß der berechnete Wert von 1.73 μ_B mit dem experimentellen gut übereinstimmt (Tabelle M-3).

Für die Sauerstoffclathrate sind die zu beurteilenden Verhältnisse komplizierter. Hier kann zusätzlich das Sauerstoffmolekül mit dem Quadratatanion in Wechselwirkung treten. Dies ist auch in den Elektronenspektren (Abbildungen M-7 bis M-20) am Auftreten der Bande bei 24691 cm^{-1} deutlich zu erkennen. Es müssen hier also zum einen Wechselwirkungen des Metallions mit dem Quadratatanion und zum anderen Wechselwirkungen des Sauerstoffmoleküls mit dem Quadratatanion berücksichtigt werden.
Man könnte von der Möglichkeit ausgehen, daß das Sauerstoffmolekül in seine unbesetzten Molekülorbitale Elektronen aufnehmen kann. Das würde bedeuten, daß das Quadratatanion

dem Zustand eines Cyclobuteniumdikations näherkommen würde. Als Folge davon wäre verständlich, wenn der Ligand seinerseits Elektronen vom Metallkation abziehen würde. Das heißt, die Elektronen werden über einen größeren Bereich verschmiert. Inwieweit dabei eine Paarung zweier ungepaarten Elektronen auftritt, läßt sich nur schwer abschätzen, da offensichtlich mehrere Effekte einander überlappen.

Es wurden bei den untersuchten Sauerstoffclathraten nur für das $(ZnC_4O_4 \cdot 2H_2O)_3 \cdot O_2$ die erwarteten zwei ungepaarten Elektronen für den Sauerstoff beobachtet. Für die Mangan-, Kobalt- und Nickelclathrate wurde eine zu geringe Anzahl an Bohrschen Magnetonen gefunden. Das Zn^{2+}- Ion spielt folglich in der betrachteten Reihe eine Sonderrolle. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß das Zn^{2+}- Ion als d^{10}- Ion voll aufgefüllte d- Orbitale besitzt.

In Kapitel M.I.4.2.2. wurde angedeutet, daß auch die Gastkomponente als Elektronenakzeptor wirken und damit die Bindungsverhältnisse im Käfig drastisch beeinflussen könnte. Diese Überlegung hat sich leider erst nach Abschluß der experimentellen Arbeiten ergeben, sodaß sie daher chemisch nicht systematisch überprüft wurde. Für den Fall der Sauerstoffclathrate könnte man postulieren, daß O_2^-- Radikalanionen oder O_2^{2-}- Ionen oder Gemenge daraus gebildet werden.
Hinweise auf Anomalien wurden auch mit dem Jodclathrat beobachtet. Die Zinkverbindung wird durch den Jodeinbau so extrem stabilisiert, daß sie praktisch nur durch sehr starke Säuren zerstört werden kann.

Eine Entscheidung zwischen den verschiedenen Möglichkeiten kann zur Zeit nicht getroffen werden. Aufgrund des vorliegenden Materials, für dessen Ergänzung im vorstehenden Abschnitt eine Reihe von Vorschlägen gemacht wurde, scheint ein Zwischenzustand zwischen high- und low- spin- Konfiguration als besonders einfache Deutung. Bei dieser sollte dann die direkte Wechselwirkung zwischen dem Quadratatanion und der Gastkomponente nur dann auftreten, wenn gleichzeitig Übergangsmetallionen mit nicht aufgefüllten d- Orbilen vorliegen. Die Verbindung des Zinks mit Zn^{2+} als d^{10}- Ion müßte dann gesondert betrachtet werden. In diesem Zusammenhang erscheint es interessant zu prüfen, ob sich eventuell aus der Verbindung $MgC_4O_4 \cdot 4H_2O$ (12) mit Kettenstruktur ein Sauerstoffclathrat darstellen läßt. Mit dem d^0- Ion sollte dann dieses Sauerstoffclathrat den erwarteten Paramagnetismus für ein Sauerstoffmolekül liefern.

N. Anhang

N.I. Pulverdiagramme

N.II. Massenspektren

N.III. Magnetische Messungen

N.IV. Verwendete Chemikalien

Der Anhang ist nicht zum Druck bestimmt und nur in den Umlaufexemplaren enthalten. Diese können beim Dekanat der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität München, Geschwister-Scholl Platz 1, und bei Prof.Dr.A. Weiß eingesehen werden.

O. Literaturverzeichnis

(1) W. Schlenk jr., Chem.i.u.Z. 3, 121 (1969)

(2) F. Cramer, Einschlußverbindungen, Springer Verlag (1954)

(3) M. Kämper, M. Wagner, A. Weiß, Angew.Chemie 91, 517 (1979)

(4) M. Benter, Dissertation, München 1983

(5) E. Riegler, Dissertation, München 1979

(6) L.M. Schwartz, L.O. Howard, J.Phys.Chem. 75, 1798 (1971)

(7) S. Cohen, J.R. Lacher, J.D. Park, J.Amer.Chem.Soc. 81, 3480 (1959)

(8) G. Seitz, Nachr.Chem.Tech. 28, 804 (1980)

(9) R. West, H.Y. Niu, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2589 (1963)

(10) W. Beck, F. Götzfried, M.W. Chen, Chem.Ber. 111, 3719 (1978)

(11) F. Götzfried, W. Beck, A. Lerf, A. Sebald, Angew.Chem. 91, 499 (1979)

(12) C. Robl, Dissertation, München 1984

(13) I. Alt, Diplomarbeit, München 1981

(14) Programm PULVER, Karlsruhe

(15) Landolt- Börnstein, Band I/4, Springer Verlag 1955

(16) B. Wurtzschmitt, W. Zimmermann, Fortschr.chem.Forsch. 1, 485 (1950)

(17) Handbook of Chemistry and Physics, 55th Edition 1974 - 1975, CRC Press Cleveland, Ohio

(18) A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford 1975

(19) A.J. Edwards, G.R.Jones, J.Chem.Soc.(A) 3, 2858 (1969)

(20) W.M. Macintyre, M.S. Werkema, J.Chem.Phys. 40, 3563 (1964)

(21) A. Cornu, R. Massot, Index de Spectres de Masse, Heyden & Son Limited, Norwich 1966

(22) G.J. Long, Inorg.Chem. 17, 2702 (1978)

(23) S.M. Condren, H.O. McDonald, Inorg. Chem. 12, 57 (1973)
(24) J.P. Chesick, F. Doany, Acta Cryst. B37, 1076 (1981)
(25) M. Ito, R. West, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2580 (1963)
(26) R. West, D.L. Powell, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2577 (1963)
(27) N.N. Greenwood, Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry, Butterworths, London 1968
(28) G.A. Olah, A.M. White, J.Amer.Chem.Soc. 89, 4752 (1967)
(29) A.N. Christensen, Acta Chem.Scan. 23, 2016 (1969)
(30) H.G. Schnering, Zeit.f.anorg.u.allg.Chem. 330, 170 (1964)
(31) K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic Compounds, Wiley & Sons Inc. New York, London 1963
(32) D.H. Williams, J. Fleming, Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1975
(33) R.A. Bailey, W.N. Mills, W.J. Tangredi, J.Nucl.Chem. 33, 2387 (1971)
(34) J.A.C. van Ooijen, J. Reedijk, A.L. Spek, Inorg. Chem. 18, 1184 (1979)
(35) M. Habenschuss, B.C. Gerstein, J.Chem.Phys. 61, 852 (1974)
(36) A. Weiss, H. Witte, Magnetochemie, Verlag Chemie 1973
(37) Landolt- Börnstein, Band II/10, Springer Verlag, Berlin 1967
(38) J. Abart, Diplomarbeit, München 1976
(39) J. Abart, Dissertation, München 1982
(40) A.B.P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1968
(41) A. Ludi, R. Hügi, Helv.Chim.Acta. 51(2), 349 (1968)
(42) H. Mittereder, Dissertation, München 1981
(43) A. Weiß, persönliche Mitteilung

Lebenslauf

Geboren	12.3.1956 in Ludwigshafen/Rhein
Eltern	Prof. Dr. Christian Alt Ilse Alt, geb. Jentzsch
April 1962 - September 1962	Grundschule in Ludwigshafen/Rhein
September 1962 - Juli 1966	Grundschule in München
September 1966 - Juni 1975	Louise-Schröder-Gymnasium in München
Juni 1975	Abitur
November 1975 - April 1981	Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Mai 1978	Diplom- Vorprüfung
Mai 1980	Diplom- Hauptprüfung
Juni 1980 - April 1981	Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Anleitung von Prof. Dr. A. Weiß
Seit April 1981	Dissertation bei Prof. Dr. A. Weiß
April 1981 - Juni 1984	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Anorganische Chemie der Universität München